

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT  
VIỆT NAM**

**VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**



**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ  
ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA  
CÁC HỆ VẬT LIỆU TỔ HỢP TRÊN CƠ SỞ NANO  
 $\text{TiO}_2/(\text{CNT}, \text{ZnO}, \text{SiO}_2)$**

**PHẠM MINH TỨ**

**HÀ NỘI - 2019**

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT  
VIỆT NAM**

**VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**



**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ  
ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA  
CÁC HỆ VẬT LIỆU TỔ HỢP TRÊN CƠ SỞ NANO  
TiO<sub>2</sub>/(CNT, ZnO, SiO<sub>2</sub>)**

**Chuyên ngành: Hóa lý thuyết – Hoá lý**

**Mã số: 9.44.01.19**

**Nghiên cứu sinh: Phạm Minh Tứ**

**Người hướng dẫn khoa học:**

**GS.TS. Vũ Thị Thu Hà**

**HÀ NỘI -2019**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của GS. TS. Vũ Thị Thu Hà. Một số kết quả nghiên cứu là thành quả tập thể và đã được các đồng sự cho phép sử dụng. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất kỳ luận án nào khác.

**Tác giả luận án**

**Phạm Minh Tứ**

## LỜI CẢM ƠN

*Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến GS. TS Vũ Thị Thu Hà, người đã tận tình hướng dẫn, chỉ đạo nghiên cứu khoa học và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận án.*

*Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hoá dầu đã tạo điều kiện cho tôi tham gia các đề tài nghiên cứu khoa học do Phòng chủ trì thực hiện mà nội dung luận án của tôi nằm trong khuôn khổ đó.*

*Xin chân thành cảm ơn các cán bộ của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu đã luôn hỗ trợ, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian qua*

*Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban lãnh đạo, các phòng ban của Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam đã luôn tạo mọi điều kiện về cơ sở vật chất và các thủ tục hành chính để tôi hoàn thành các nội dung nghiên cứu của Luận án*

*Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến gia đình, bạn bè, đồng nghiệp đã luôn động viên, giúp đỡ tôi hoàn thành Luận án này.*

**Tác giả**

**Phạm Minh Tứ**

## DANH MỤC VIẾT TẮT

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BOD	: Biochemical oxygen Demand- nhu cầu oxy sinh hoá
CB	: conduction band: Miền dẫn
CNT	: Carbon nanotube (ống nano cacbon)
COD	: Chemical Oxygen Demand - nhu cầu oxy hóa học
EDTA	: Axit Etylê điamin têtơ axetic
EDX	: Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Phổ tán xạ năng lượng tia X )
FT-IR	: Fourier Transformation InfraRed (Phổ hồng ngoại)
HR-TEM	: High-resolution Transmission Electron Microscopy (Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao)
LAS	: Linear Alkyl Benzene Sulfonate
LC-MS	: liquid chromatography mass spectrometry (Sắc ký lỏng ghép khối phổ)
MB	: Mythylene Blue (Xanh Mêtylen)
MWNTs	: Ống nano cacbon cấu trúc đa thành
PEG	: Polyethylene glycol
SEM	: Scanning electron microscope (Kính hiển vi điện tử quét)
SS	: Suspendid solids) Chất rắn lơ lửng
SWCNTs	: Ống nano cacbon cấu trúc đơn thành
TEM	: Transmission electron microscopy (Kính hiển vi điện tử truyền qua)
TEOS	: Tetraethyl orthosilicate
TEOS	: Tetraethylorthosilicat
TiO <sub>2</sub> TM	: TiO <sub>2</sub> Thương mại
TNTs	: Titanate nanotube (ống nano titanat)
UV-Vis	: Ultraviolet-visible spectroscopy (Phổ hồng ngoại khả kiến)
UV-Vis-DRS	: UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến)
VB	: Valence band: Miền hoá trị
XRD	: X-ray Diffraction (Phổ nhiễu xạ tia X)
ZnO-NF	: ZnO- Nano Flowers
ZnO-TM	: ZnO Thương mại

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1	Thế oxy hoá của một số tác nhân oxy hoá	8
Bảng 1.2	Các phương pháp tổng hợp ống nano TiO <sub>2</sub>	13
Bảng 2.1	Ký hiệu các thiết bị của hệ phản ứng oxy hoá H <sub>2</sub> S	56
Bảng 3.1	Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến S <sub>BET</sub> của TNTs	70
Bảng 3.2	Diện tích bề mặt riêng của các mẫu MWCNTs/ TNTs	78
Bảng 3.3	Năng lượng vùng cấm chính xác của các mẫu được tính toán bằng phương pháp toán học từ mô hình Kubelka-Munk	83
Bảng 3.4	Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO trong tổ hợp TNTs/ZnO	88
Bảng 3.5	Kết quả đo độ bền của các xúc tác TNTs/ZnO sau khi ngâm nước	92
Bảng 3.6	Kết quả đánh giá chỉ tiêu chất lượng của xúc tác TNTs/ZnO	92
Bảng 3.7	Ảnh hưởng của chất làm bền đến độ bền của sol	98
Bảng 3.8	Kết quả đo phân bố kích thước hạt các mẫu điều chế ở các nồng độ TiO <sub>2</sub> khác nhau	100
Bảng 3.9	Ảnh hưởng giá trị pH của gel Ti(OH) <sub>4</sub> tới sản phẩm cuối cùng	101
Bảng 3.10	Hàm lượng nguyên tố trong dung dịch sau phản ứng	126
Bảng 3.11	Các chỉ tiêu hóa – sinh của nước thải chứa các hợp chất hữu cơ ô nhiễm, trước khi xử lý tinh bằng quá trình quang hoá	128
Bảng 3.12	Các chỉ tiêu hóa - sinh của nước thải sau khi xử lý quang hoá	135

## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1	Cấu trúc tinh thể $\text{TiO}_2$ dạng anatase (a) và rutile (b) với chấm xám là nguyên tử Ti, chấm trắng là nguyên tử O	3
Hình 1.2	Cơ chế xúc tác quang dị thể	5
Hình 1.3	Giản đồ miền năng lượng của hai dạng anatase và rutile	6
Hình 1.4	Các phương pháp tổng hợp ống nano $\text{TiO}_2$	12
Hình 1.5	Phổ hấp thụ của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$ với tỷ lệ khối lượng CNTs lần lượt là (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20% và (f) 40%	16
Hình 1.6	Con đường phân huỷ sinh học của LAS	32
Hình 2.1	Sơ đồ nguyên lý qui trình chế tạo ống nano $\text{TiO}_2$	43
Hình 2.2	Sơ đồ nguyên lý qui trình chế tạo xúc tác bột TNTs/ $\text{ZnO}$	45
Hình 2.3	Điều chế sol silica bằng phương pháp sol – gel	46
Hình 2.4	Sơ đồ qui trình điều chế dung dịch nano $\text{TiO}_2$	47
Hình 2.5	Mô hình điều chế xúc tác bằng phương pháp nhúng phủ	47
Hình 2.6	Sơ đồ tổng hợp xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	48
Hình 2.7	Thiết bị tạo viên	51
Hình 2.8	Hệ thiết bị phản ứng xúc tác quang hoạt động theo nguyên lý gián đoạn (a) và liên tục (b)	52
Hình 2.9	Phổ hấp thụ quang của MB	54
Hình 2.10	Hệ phản ứng quang hoá trên phản ứng oxy hoá $\text{H}_2\text{S}$	55
Hình 2.11	Đo năng lượng vùng cấm của $\text{TiO}_2$	58
Hình 3.1	Sơ đồ quá trình điều chế ống nano $\text{TiO}_2$	59
Hình 3.2	Ảnh TEM của hạt nano $\text{TiO}_2$ tổng hợp từ tiền chất $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	60

Hình 3.3	Ảnh TEM của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ Ti(O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	60
Hình 3.4	Giản đồ XRD của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ Ti(O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	61
Hình 3.5	Ảnh TEM của mẫu hạt TiO <sub>2</sub> nano tổng hợp từ Ti(O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	62
Hình 3.6	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ nguồn nguyên liệu Ti(O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	63
Hình 3.7	Ảnh TEM của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ Ti(O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	63
Hình 3.8	Phổ EDX của mẫu hạt TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ TiCl <sub>4</sub>	64
Hình 3.9	Giản đồ XRD của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ TiCl <sub>4</sub>	64
Hình 3.10	Ảnh TEM của ống nano TiO <sub>2</sub> điều chế từ TiCl <sub>4</sub>	65
Hình 3.11	Giản đồ XRD của TiO <sub>2</sub> thương mại	66
Hình 3.12	Ảnh TEM của mẫu TiO <sub>2</sub> thương mại	66
Hình 3.13	Giản đồ XRD của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ TiO <sub>2</sub> thương mại	67
Hình 3.14	Ảnh TEM của ống TiO <sub>2</sub> nano điều chế từ TiO <sub>2</sub> thương mại	68
Hình 3.15	Ảnh TEM mẫu sản phẩm với các nồng độ NaOH: (a) 5M, (b) 7M, (c) 10M và (d) 15M	69
Hình 3.16	Ảnh TEM của các mẫu TNT ở các nhiệt độ khác nhau sau 0h: (a) TiO <sub>2</sub> nguyên liệu (b) 70°C; (c) 90°C; (d) 130°C; (e) 130°C và (f) 150°C	71
Hình 3.17	Ảnh TEM của các mẫu TNT sau 3h phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 90°C; (b) 110°C; (c) 130°C và (d) 150°C	72
Hình 3.18	Ảnh TEM của mẫu TNT với thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0h; (b) 1h; (c) 3h; (d) 5h và (e) 7h	73
Hình 3.19	Ảnh TEM của mẫu TNT-0h trước khi xử lý bằng axit (a), sau khi xử lý bằng axit (b)	74



Hình 3.20	Ảnh SEM của mẫu TNT-3h (a) trước khi xử lý bằng axit, (b) sau khi xử lý bằng axit	75
Hình 3.21	EDX của mẫu TNT-3h trước khi xử lý bằng axit	75
Hình 3.22	EDX của mẫu TNT-3h sau khi xử lý bằng axit	75
Hình 3.23	Ảnh hưởng của quá trình xử lý bằng axit đến hoạt tính quang của xúc tác	76
Hình 3.24	Ảnh TEM của xúc tác MWCNTs/TNTs: (a) TNTs, (b) MWCNTs, (c) 1/10 MWCNTs/TNTs, (d) 1/1 MWCNTs/TNTs,	79
Hình 3.25	Ảnh HRTEM của xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs	80
Hình 3.26	Phổ FTIR của ống TNTs, MWCNTs và MWCNTs/TNTs	81
Hình 3.27	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác (a) MWCNTs; (b) TNTs; (c) 1/10 MWCNTs/TNTs và (d) 1/1 MWCNTs/TNTs	82
Hình 3.28	Phổ UV-VIS-DRS của xúc tác MWCNTs/TNTs	83
Hình 3.29	Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác	84
Hình 3.30	Cơ chế đề xuất giải thích hiệu ứng hiệp trợ giữa TiO <sub>2</sub> và MWCNTs: (a) cơ chế dẫn truyền điện tử và (b) cơ chế hấp thụ photon.	85
Hình 3.31	Giản đồ XRD của ZnO nguyên liệu	87
Hình 3.32	Ảnh SEM nguyên liệu ZnO, xuất xứ Sigma-Aldrich	87
Hình 3.33	Phổ UV-Vis của mẫu xúc tác TiO <sub>2</sub> /ZnO	89
Hình 3.34	Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác TNTs, TNTs/ZnO và ZnO	90

Hình 3.35	Ảnh TEM của các mẫu sol silica ở nồng độ mol TEOS khác nhau: (a) 0,2M; (b) 0,4M; (c) 0,5M; (d) 0,6M; (e) 0,8M	93
Hình 3.36	Ảnh TEM của các mẫu sol silica tại các nhiệt độ phản ứng (°C) khác nhau: (a) nhiệt độ phòng; (b) 45°C; (c) 60°C; (d) 70°C	94
Hình 3.37	Ảnh TEM của các mẫu sol silica ở các nồng độ pH khác nhau: (a) pH=7; (b) pH=8; (c) pH=9	95
Hình 3.38	Phân bố kích thước hạt của mẫu sol silica ở [Si]=0,4M, pH=8, nhiệt độ phản ứng 60°C	95
Hình 3.39	Ảnh TEM của mẫu sol silica trước (a) và sau khi nung (b)	96
Hình 3.40	Ảnh TEM của các mẫu sol silica khi: (a) Không có mặt của chất hoạt động bề mặt, (b) PEG 1000, (c) PVP K30	96
Hình 3.41	Độ nhớt của dung dịch silica sol với các chất làm bền khác nhau	97
Hình 3.42	Dung dịch sol TiO <sub>2</sub> với các nồng độ % TiO <sub>2</sub> khác nhau: 0,5 đến 1% TiO <sub>2</sub>	98
Hình 3.43	Kích thước hạt của các mẫu sol điều chế ở các hàm lượng TiO <sub>2</sub> khác nhau: a- 0,6%, b- 0,7%, c-0,8%, d-0,9%, e- 1,0%	99
Hình 3.44	Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol TiO <sub>2</sub>	100
Hình 3.45	Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở pH=8	102
Hình 3.46	Phân bố kích thước hạt của mẫu ở điều kiện pH=9	102
Hình 3.47	Ảnh TEM của mẫu điều chế ở điều kiện nhiệt độ khác nhau	103
Hình 3.48	Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế trong điều kiện nhiệt độ hồi lưu là 97°C (thời gian 30 giờ)	104

Hình 3.49	Ảnh TEM của các mẫu sol nano TiO <sub>2</sub> điều chế ở các thời gian phản ứng khác nhau: a: 24h; b: 30h; c: 36h (97°C)	105
Hình 3.50	Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế trong điều kiện thời gian hồi lưu là 30 giờ	106
Hình 3.51	Hoạt tính quang hóa của lớp phủ sol TiO <sub>2</sub>	107
Hình 3.52	Giản đồ XRD của SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , và xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> sau khi nung ở 500°C trong 1 giờ	108
Hình 3.53	Phổ FTIR của xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> được ghi ở 4000-450 cm <sup>-1</sup>	108
Hình 3.54	Giản đồ EDX của mẫu xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	110
Hình 3.55	Bề mặt vật liệu xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	110
Hình 3.56	Hoạt tính xúc tác của TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	111
Hình 3.57	Phổ UV-Vis của xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	112
Hình 3.58	Giản đồ XRD của (a) SiO <sub>2</sub> và (b) TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> sau khi sấy ở 80°C trong 1 giờ	113
Hình 3.59	Ảnh TEM các mẫu sol: (a) sol SiO <sub>2</sub> , (b), sol TiO <sub>2</sub> , (c) sol SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	114
Hình 3.60	Hoạt tính quang hóa của sol TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	115
Hình 3.61	Hoạt tính quang hoá của các hệ xúc tác	116
Hình 3.62	Độ chuyển hoá và độ chọn lọc của phản ứng quang oxy hoá H <sub>2</sub> S trên chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs và TNTs	117
Hình 3.63	Độ chuyển hoá H <sub>2</sub> S	118
Hình 3.64	Độ chọn lọc lưu huỳnh	119
Hình 3.65	Sự phụ thuộc của độ chuyển hoá MB vào lưu lượng dòng	121

Hình 3.66	Độ chuyển hóa MB ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau	122
Hình 3.67	Ảnh hưởng của pH đến độ chuyển hóa MB	123
Hình 3.68	Độ chuyển hóa MB theo thời gian phản ứng	125
Hình 3.69	Ảnh hưởng của thời gian tái sinh đến hoạt tính xúc tác tái sinh	127
Hình 3.70	Hiệu quả của quá trình tái sinh	128
Hình 3.71	Sự ảnh hưởng của lưu lượng dòng đến COD của nước thải đầu ra	129
Hình 3.72	COD của nước thải đầu ra ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau	130
Hình 3.73	Sự ảnh hưởng của pH xử lý đến COD của nước thải đầu ra	131
Hình 3.74	Độ bền hoạt tính của xúc tác và hiệu quả tái sinh	132
Hình 3.75	Ảnh hưởng của thời gian tái sinh đến hoạt tính xúc tác sau tái sinh	133
Hình 3.76	Đánh giá độ ổn định của qui trình	134

## MỤC LỤC

	<b>MỞ ĐẦU</b>	<b>1</b>
	<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN</b>	<b>3</b>
1.1	<b>GIỚI THIỆU VỀ XÚC TÁC QUANG HÓA TRÊN CƠ SỞ TiO<sub>2</sub></b>	<b>3</b>
1.1.1	Cấu trúc và tính chất của Titan đioxit	3
1.1.2	Cơ chế của phản ứng quang hoá trên cơ sở TiO <sub>2</sub>	4
1.1.3	Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang của nano TiO <sub>2</sub>	9
1.2	<b>XÚC TÁC QUANG TRÊN CƠ SỞ ỚNG NANO TiO<sub>2</sub> VÀ CNTs</b>	<b>11</b>
1.2.1	Vật liệu ống nano cacbon (carbon nano tubes - CNTs)	11
1.2.2	Ống nano TiO <sub>2</sub> và các phương pháp tổng hợp ống nano TiO <sub>2</sub>	11
1.2.3	Đặc tính quang xúc tác của tổ hợp TiO <sub>2</sub> /CNTs	15
1.2.4	Các nghiên cứu về xúc tác quang hoá trên cơ sở TiO <sub>2</sub> và ống nano cacbon	17
1.3	<b>XÚC TÁC QUANG TiO<sub>2</sub> NANO TRÊN CHẤT MANG ZnO và SiO<sub>2</sub></b>	<b>21</b>
1.3.1	Xúc tác TiO <sub>2</sub> trên chất mang	21
1.3.2	Xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO <sub>2</sub> và nano silica	23
1.3.3	Phương pháp tổng hợp sol silica và sol titania	37
1.4	<b>CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH HÌNH XÚC TÁC QUANG HÓA TRÊN CƠ SỞ TiO<sub>2</sub></b>	<b>29</b>
1.5	<b>XỬ LÝ NƯỚC THẢI CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT BỘT GIẶT</b>	<b>32</b>
1.6	<b>TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC</b>	<b>35</b>
1.6.1	Các nghiên cứu liên quan đến xúc tác quang hoá TiO <sub>2</sub>	35
1.5.2	Nguồn năng lượng mặt trời ở Việt Nam	37
1.7	<b>KẾT LUẬN RÚT RA TỪ TỔNG QUAN TÀI LIỆU</b>	<b>38</b>

	<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b>	<b>41</b>
<b>2.1</b>	<b>TỔNG HỢP XÚC TÁC</b>	<b>41</b>
2.1.1	Tổng hợp vật liệu ống nano TiO <sub>2</sub>	41
2.1.2	Tổng hợp xúc tác TNTs/MWCNTs	44
2.1.3	Tổng hợp vật liệu trên TiO <sub>2</sub> nano trên các chất mang	44
<b>2.2</b>	<b>CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ LÝ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC</b>	<b>49</b>
<b>2.3</b>	<b>ĐỊNH HÌNH XÚC TÁC</b>	<b>50</b>
<b>2.4</b>	<b>ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG HOÁ CỦA XÚC TÁC</b>	<b>51</b>
2.4.1	Đối tượng nghiên cứu	51
2.4.2	Nguồn sáng	52
2.4.3	Hệ thiết bị	52
2.4.4	Thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác	53
	<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b>	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC ỐNG NANO TiO<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
3.1.1	Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu	59
3.1.2	Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng	68
<b>3.2</b>	<b>NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TiO<sub>2</sub></b>	<b>77</b>
3.2.1	Tổng hợp xúc tác MWCNTs/TNTs	77
3.2.2	Tổng hợp xúc tác TNTs/ZnO	86
3.2.3	Tổng hợp xúc tác TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	92
<b>3.3</b>	<b>ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC</b>	<b>115</b>
3.3.1	Khảo sát hoạt tính quang xúc tác trên chất mô hình xanh metylen	115

3.3.2	Khảo sát hoạt tính của xúc tác MWCNTs/TNTs 1/1 trên phản ứng oxy hoá H <sub>2</sub> S	117
3.4	<b>NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ MB TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC SỬ DỤNG XÚC TÁC QUANG TNTs/ZnO</b>	120
3.4.1	Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu	120
3.4.2	Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ	121
3.4.3	Nghiên cứu ảnh hưởng của pH	123
3.4.4	Đánh giá độ bền hoạt tính của xúc tác	125
3.4.5	Nghiên cứu xác định phương pháp tái sinh xúc tác	127
3.5	<b>NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHÀ MÁY SẢN XUẤT BỘT GIẶT TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC</b>	128
3.5.1	Thành phần nước thải trước xử lý	128
3.5.2	Nghiên cứu điều chỉnh thời gian lưu	129
3.5.3	Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả xử lý	130
3.5.4	Nghiên cứu điều chỉnh pH	131
3.5.5	Đánh giá độ bền hoạt tính và xác định phương pháp tái sinh xúc tác	132
3.5.6	Đánh giá chất lượng của nước thải chứa hợp chất hữu cơ ô nhiễm sau xử lý	135
	<b>KẾT LUẬN</b>	<b>136</b>
	<b>TÍNH MỚI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU</b>	<b>138</b>
	<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ</b>	<b>139</b>
	<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	<b>140</b>

## MỞ ĐẦU

Trong thời gian gần đây, sự phát triển về kinh tế của đất nước đã mang lại nhiều giá trị tốt đẹp cho đời sống xã hội. Tuy nhiên, cùng với sự phát triển đó, chúng ta đang phải đối mặt với nguy cơ môi trường sống bị ô nhiễm, các dịch bệnh bùng phát do sự phát thải của các khu công nghiệp, các nhà máy sản xuất hoá chất, phân bón, nhiệt điện, nhuộm, chế biến thực phẩm... gây ô nhiễm nguồn nước, đất đai và không khí. Để xử lý các tình trạng này thường cần những giải pháp tốn kém chi phí và có thể gây ra nguồn ô nhiễm thứ cấp. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo ra các loại vật liệu xử lý hiệu quả các chất gây ô nhiễm môi trường là rất cấp thiết. Trong thời gian gần đây, quang xúc tác đã được xem như một giải pháp hiệu quả để xử lý vấn đề trên.

Năm 1977, S.N. Frank và A.J. Bard công bố đã sử dụng  $\text{TiO}_2$  dưới ánh sáng tử ngoại để phân hủy các hợp chất cyanua [1] và các năm sau đó, xuất hiện nhiều công trình nghiên cứu quang xúc tác trên  $\text{TiO}_2$  để phân hủy các hợp chất ô nhiễm trong nước cũng như trong không khí thông qua quá trình oxy hoá nâng cao. Trong lĩnh vực quang xúc tác,  $\text{TiO}_2$  được biết đến như một chất bán dẫn lý tưởng cho quá trình quang xúc tác vì đây là một oxit kim loại không độc hại, có hoạt tính quang hoá cao, giá thành thấp, bền về hoá học, chiết suất lớn, không bị ăn mòn quang hoá. Đồng thời quá trình xúc tác trên  $\text{TiO}_2$  diễn ra ở nhiệt độ và áp suất bình thường, chất xúc tác sau phản ứng có thể thu hồi và tái sử dụng dễ dàng. Sản phẩm của quá trình xử lý chỉ là  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  hoặc các hợp chất hữu cơ không độc hại. Từ những ưu điểm đó,  $\text{TiO}_2$ , đặc biệt là  $\text{TiO}_2$  dạng nano đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới.

Đến nay,  $\text{TiO}_2$  dạng nano được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp oxy hoá trực tiếp, phương pháp điện kết tủa... Trong các phương pháp nêu trên thì phương pháp sol-gel thường được sử dụng nhiều nhất. Tuy nhiên, phương pháp sol-gel thường đi từ các nguồn alkoxit titan có giá thành cao, cộng thêm các điều kiện khắc nghiệt khi nung ở nhiệt độ cao để tạo pha anatase (pha tinh thể hoạt tính quang hóa nhất của  $\text{TiO}_2$ ) khiến cho giá thành xúc tác tăng lên rất



hiệu. Vì vậy, phương pháp thủy nhiệt được xem như một phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất. Đây là một phương pháp có thể đi từ nguồn  $\text{TiO}_2$  thương mại có giá thành thấp, tiến hành đơn giản, góp phần giảm giá thành của chất xúc tác. Điều này sẽ có ý nghĩa rất lớn khi triển khai rộng rãi.

Tuy nhiên, đối với xúc tác  $\text{TiO}_2$ , chỉ có những bức xạ tử ngoại ứng với các photon có năng lượng lớn hơn 3,2 eV (năng lượng vùng cấm của titan đioxit) mới được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hóa. Chính vì vậy, chỉ có phần bức xạ tử ngoại, chỉ chiếm khoảng 4% bức xạ mặt trời, là có hiệu quả. Bên cạnh đó, quá trình tái kết hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh diễn ra rất nhanh (từ  $10^{-12}$  đến  $10^{-9}$  giây), cũng là một trở ngại khi triển khai hệ thống quang xúc tác trên cơ sở  $\text{TiO}_2$ .

Để giải quyết khó khăn nêu trên, chúng ta cần phải chế tạo ra dạng  $\text{TiO}_2$  nano có kích thước và cấu trúc hợp lý, đồng thời kết hợp  $\text{TiO}_2$  tổng hợp được với các hợp phần khác có khả năng hạn chế khả năng tái kết hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh và tăng cường tính quang hoá trong vùng ánh sáng khả kiến.

Xuất phát từ mục tiêu đó, chúng tôi chọn đề tài: “***Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các hệ vật liệu tổ hợp trên cơ sở nano  $\text{TiO}_2$ /(CNT, ZnO,  $\text{SiO}_2$ )***”. Luận án hướng đến mục tiêu tạo ra loại vật liệu xúc tác có hoạt tính quang hoá cao, được tổng hợp đơn giản, đi từ các nguồn nguyên liệu sẵn có. Loại vật liệu xúc tác mới hy vọng đáp ứng được các vấn đề sau:

- Có hoạt tính quang hoá cao, xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm
- Được điều chế đơn giản, đi từ nguồn nguyên liệu sẵn có, có giá thành thấp
- Có khả năng làm việc hiệu quả và ổn định trong vùng ánh sáng khả kiến

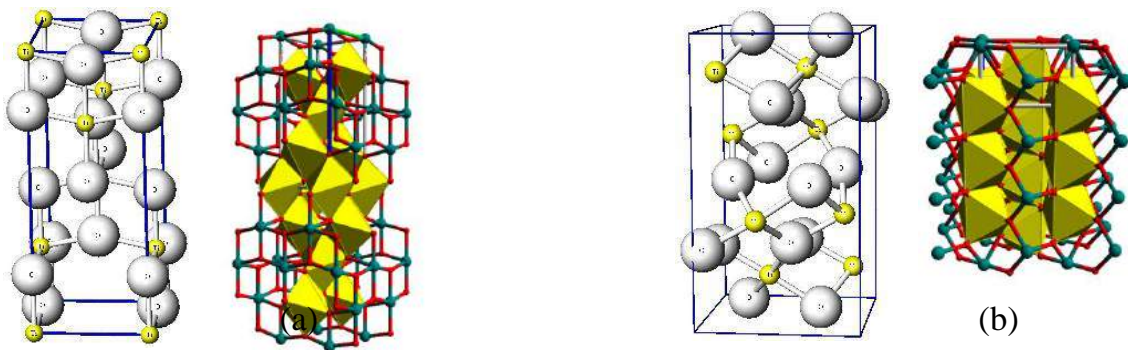
Có khả năng làm việc linh hoạt trong cả hệ phản ứng gián đoạn và hệ phản ứng liên tục, cũng như lớp phủ có khả năng tự làm sạch

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. GIỚI THIỆU VỀ XÚC TÁC QUANG HOÁ TRÊN CƠ SỞ $\text{TiO}_2$

#### 1.1.1. Cấu trúc và tính chất của Titan đioxit

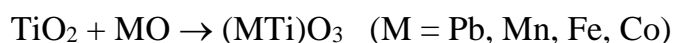
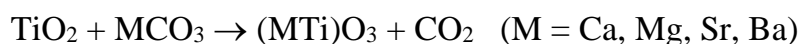
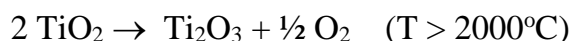
$\text{TiO}_2$  thuộc phân nhóm IVB của oxit kim loại chuyển tiếp.  $\text{TiO}_2$  tồn tại dưới 3 dạng tinh thể đó là brookite (orthorhombic), anatase (teragonal), rutile (tetragonal), nhưng chủ yếu vẫn là hai dạng là anatase và rutile. Cả hai dạng thù hình đều chứa Ti dưới dạng  $\text{TiO}_6$ , trong đó  $\text{Ti}^{4+}$  được bao quanh bởi sáu ion  $\text{O}^{2-}$ , tạo nên tinh thể có cấu trúc dạng bát diện. Sự khác nhau của các dạng tinh thể chính là mức độ biến dạng cấu trúc bát diện và sự kết hợp của các cấu tử trong cấu trúc bát diện. Đối với rutile, cấu trúc bát diện bị biến dạng nhẹ ở dạng trục thoi, còn đối với dạng anatase thì thể bát diện bị biến dạng khá nhiều vì vậy tính đối xứng của nó kém hơn dạng trục thoi. Trong anatase liên kết Ti-Ti dài hơn trong khi liên kết Ti-O lại ngắn hơn so với rutile. Trong cấu trúc rutile mỗi mặt bát diện của tinh thể này lại tiếp xúc với 10 mặt bát diện của 10 đơn vị tinh thể xung quanh. Còn trong cấu trúc anatase, mỗi mặt bát diện của tinh thể này lại tiếp xúc với 8 mặt bát diện của 8 đơn vị tinh thể xung quanh. Chính sự khác biệt trên đã dẫn đến sự khác nhau về mật độ khối lượng và năng lượng vùng cấm của 2 dạng tinh thể của  $\text{TiO}_2$ .



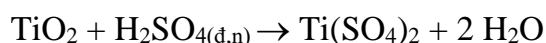
**Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể  $\text{TiO}_2$  dạng anatase (a) và rutile (b) với chấm xám là nguyên tử Ti, chấm trắng là nguyên tử O**

$\text{TiO}_2$  trơ về mặt hoá học, đặc biệt là dạng đã nung.  $\text{TiO}_2$  tan không đáng kể trong dung dịch kiềm, không phản ứng với dung dịch kiềm, amoniac, các axit hữu cơ, vô cơ.

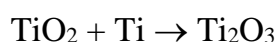
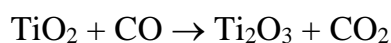
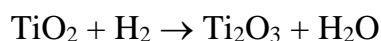
TiO<sub>2</sub> bị phân huỷ ở 2000°C và phản ứng với oxit kim loại, hợp chất cacbonat ở nhiệt độ cao. Do đó, TiO<sub>2</sub> thường được đưa thêm các thành phần kim loại, hoặc phi kim vào mạng tinh thể, đặc biệt là pha anatase với hy vọng tạo ra một hợp chất có tính chất điện, từ và quang có ưu điểm vượt trội hơn so với cấu trúc ban đầu.



TiO<sub>2</sub> bị H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc nóng, HF phân huỷ:



TiO<sub>2</sub> bị hydro, CO, titan kim loại khử ở nhiệt độ cao:



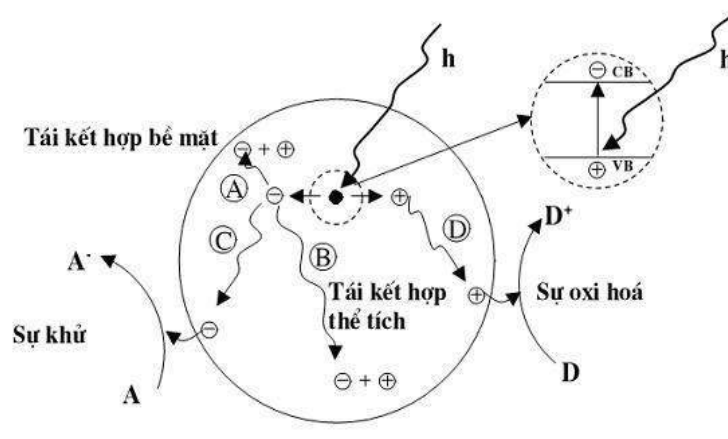
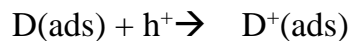
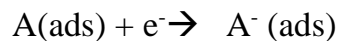
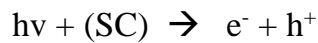
### 1.1.2. Cơ chế của phản ứng quang hoá trên cơ sở TiO<sub>2</sub>

Quá trình xúc tác quang dị thể có thể được tiến hành ở pha khí hoặc pha lỏng. Cũng giống như các quá trình xúc tác dị thể khác, quá trình xúc tác quang dị thể được chia thành 6 giai đoạn như sau:

- Giai đoạn 1: Các tác chất được khuếch tán từ pha lỏng hoặc khí đến bề mặt xúc tác;
- Giai đoạn 2: Các chất tham gia phản ứng được hấp phụ lên bề mặt xúc tác;
- Giai đoạn 3: Chất xúc tác hấp phụ photon, các electron trong vùng hoá trị chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích. Tại giai đoạn này, phản ứng xúc tác quang hóa khác với phản ứng xúc tác truyền thống ở cách hoạt hóa xúc tác. Trong phản ứng xúc tác truyền thống, xúc tác được hoạt hóa bởi nhiệt còn trong phản ứng xúc tác quang hóa, xúc tác được hoạt hóa bởi sự hấp thụ ánh sáng;

- Giai đoạn 4: Phản ứng quang hóa, bao gồm hai giai đoạn:
  - o Phản ứng quang hóa sơ cấp, trong đó các phân tử bị kích thích (các phân tử chất bán dẫn) tham gia trực tiếp vào phản ứng với các chất bị hấp phụ;
  - o Phản ứng quang hóa thứ cấp, còn gọi là giai đoạn phản ứng “tối” hay phản ứng nhiệt, đó là giai đoạn phản ứng của các sản phẩm thuộc giai đoạn sơ cấp.
- Giai đoạn 5: Nhả hấp phụ các sản phẩm;
- Giai đoạn 6: Khuếch tán các sản phẩm vào pha khí hoặc lỏng.

Trường hợp, các phân tử chất hữu cơ và vô cơ bị hấp phụ trước lên bề mặt chất xúc tác bán dẫn (SC) sẽ tạo điều kiện cho quá trình luân chuyển điện tử diễn ra dễ dàng hơn. Khi đó các điện tử quang sinh ở vùng dẫn sẽ chuyển đến nơi có các phân tử có khả năng nhận electron (A) và quá trình khử xảy ra, còn các lỗ trống sẽ chuyển đến nơi có các phân tử có khả năng cho electron (D) để thực hiện phản ứng oxy hóa. Cơ chế quang xúc tác dị thể trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  được trình bày trên hình 1.2.



**Hình 1.2: Cơ chế xúc tác quang dị thể**

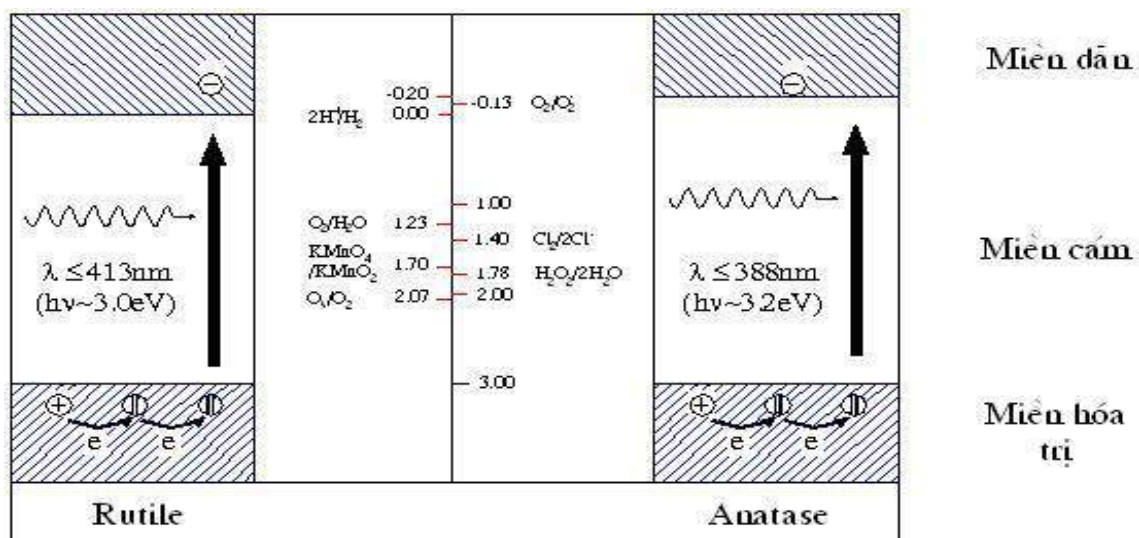
Các sản phẩm trung gian  $A^-(ads)$  và  $D^+(ads)$  sau khi được hình thành sẽ phản ứng với nhau qua một chuỗi các phản ứng trung gian, sau đó cho ra các sản phẩm cuối cùng. Như vậy, quá trình hấp thụ photon của chất xúc tác là giai đoạn khởi đầu cho toàn bộ chuỗi phản ứng. Trong quá trình quang xúc tác, hiệu suất lượng tử sẽ bị giảm khi điện tử quang sinh tái kết hợp với lỗ trống quang sinh:



Trong đó: (SC) là tâm bán dẫn trung hòa

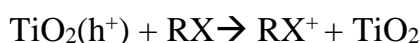
E là năng lượng được giải phóng dưới dạng bức xạ điện từ ( $h\nu' \leq h\nu$ ).

Như đã trình bày ở trên,  $TiO_2$  ở dạng anatase có hoạt tính quang hóa cao hơn hẳn so với các dạng tinh thể còn lại, điều này được giải thích dựa vào cấu trúc vùng năng lượng. Như chúng ta đã biết, trong cấu trúc của chất rắn có 3 miền năng lượng là vùng hóa trị, vùng cấm và vùng bán dẫn. Tất cả các hiện tượng hóa học xảy ra đều là do sự chuyển dịch electron giữa các miền với nhau. Anatase có năng lượng vùng cấm là 3,2 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 388 nm, rutile có năng lượng vùng cấm là 3,0 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 413 nm. Giản đồ năng lượng của  $TiO_2$  dạng anatase và rutil được chỉ ra trong hình 1.3.

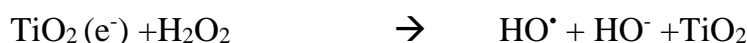
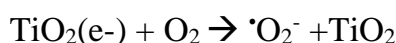


**Hình 1.3: Giản đồ miền năng lượng của hai dạng anatase và rutile**

Từ hình 1.3 cho thấy, vùng hóa trị của anatase và rutile có giá trị xấp xỉ bằng nhau và dương. Như vậy, khi TiO<sub>2</sub> được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng thích hợp, các electron trong vùng hóa trị bị kích thích, chuyển từ vùng hoá trị lên vùng dẫn, đồng thời tạo ra một lỗ trống trong vùng hoá trị. Các electron khác có thể nhảy vào vị trí này để bảo hòa điện tích tại đó đồng thời tạo ra một lỗ trống mới ngay tại vị trí mà nó vừa đi khỏi. Như vậy, lỗ trống mang điện tích dương có thể tự do chuyển động trong vùng hóa trị. Thế oxy hoá của lỗ trống sinh ra trên bề mặt TiO<sub>2</sub> là 2,53 (V) so với điện cực chuẩn hydro trong dung dịch có pH=7, lỗ trống này dễ dàng tác dụng với OH<sup>-</sup> hoặc nước để tạo thành gốc hydroxyl tự do, đây là một tác nhân oxy hoá mạnh, tham gia vào quá trình quang xúc tác.



Thế oxy hoá khử của electron quang sinh trên vùng dẫn sinh ra tại bề mặt TiO<sub>2</sub> là -0,52(V), đủ âm để có thể khử phân tử oxy thành anion superoxit:



Các phản ứng ở vùng dẫn và vùng hoá trị với sự tham gia của điện tử quang sinh và lỗ trống đã tạo ra các tác nhân oxy hoá mạnh như  $\bullet\text{HO}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , và oxy. Đây là các tiểu phân hoạt động, dễ dàng tham gia phản ứng với các hợp chất hữu cơ sinh ra CO<sub>2</sub> và nước.

Sự khác biệt giữa anatase và rutile thể hiện ở đặc điểm, dạng anatase có khả năng khử O<sub>2</sub> thành O<sub>2</sub><sup>-</sup> còn rutile thì không, do đó anatase có khả năng nhận đồng thời oxi và hơi nước từ không khí cùng ánh sáng tử ngoại để phân hủy các hợp chất hữu cơ. Tinh thể anatase dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại đóng vai trò như một cầu nối trung chuyển

điện tử từ H<sub>2</sub>O sang O<sub>2</sub>, chuyển hai chất này sang dạng O<sub>2</sub><sup>-</sup> và OH<sup>•</sup> là hai dạng có hoạt tính oxi hóa cao có khả năng phân hủy chất hữu cơ thành H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub>. Dưới đây là bảng thế oxy hoá của các tác nhân oxy hoá.

**Bảng 1.1: Thế oxy hoá của một số tác nhân oxy hoá**

Tác nhân oxy hoá	Thế oxy hoá (V)
Flo	3,03
Lỗ trống vùng hoá trị của anatas và rutile	3,00
OH <sup>•</sup>	2,80
Oxi nguyên tử	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Cl <sub>2</sub>	1,36
H <sub>2</sub>	0,00
Electron vùng dẫn của rutile	0,00
Electron vùng dẫn của anatas	-0,15

Tốc độ và hiệu quả của các quá trình quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ được tăng cường nhờ sự tham gia của oxi. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ oxi được giải thích là do sự hấp phụ và giải hấp phụ của oxi cả trong quá trình chiếu xạ và không chiếu xạ bề mặt xúc tác. Phân tử oxi đóng vai trò như tâm bắt bẫy điện tử vùng dẫn đã ngăn chặn hoàn toàn hoặc một phần sự tái hợp của cặp e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> cùng với việc tạo thành một tác nhân oxy hoá hiệu quả là anion superoxit.

Động học quá trình phân hủy quang hoá tuân theo phương trình Langmuir-Hinshelwood: sự thay đổi tốc độ phản ứng r tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ bởi chất phản ứng. Đối với dung dịch loãng, phản ứng có dạng động học bậc nhất, trong khi đó đối với nồng độ cao, tốc độ phản ứng là cực đại và có dạng động học bậc không.

Do bản chất quang hoạt của quá trình quang hóa xúc tác là các hạt mang điện quang sinh e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> tham gia vào cơ chế phản ứng nên tốc độ phản ứng của quá trình quang

hoá xúc tác tỉ lệ với cường độ bức xạ trong vùng UV-A: tốc độ quá trình quang hoá tăng một cách tuyến tính (bậc nhất) cùng với cường độ bức xạ trong khoảng 0-20 mW/cm<sup>2</sup>. Khi cường độ bức xạ vượt qua một giá trị nhất định (khoảng 25 mW/cm<sup>2</sup>), tốc độ quá trình quang hoá xúc tác tỉ lệ lũy thừa bậc 1/2 của cường độ bức xạ.

### **1.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang của nano TiO<sub>2</sub>**

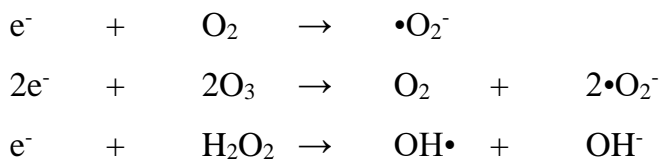
#### *1.1.3.1. Sự tái kết hợp lỗ trống và electron quang sinh*

Tác nhân chính của quá trình quang xúc tác trên cơ sở TiO<sub>2</sub> bắt nguồn từ gốc OH•. Vì vậy, để nâng cao hiệu quả của quá trình quang xúc tác cần phải hạn chế sự tái kết hợp của điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh. Các giải pháp thường được áp dụng bao gồm:

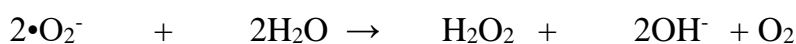
- Giảm khuyết tật cấu trúc theo hướng sử dụng TiO<sub>2</sub> dạng vi tinh thể (microcrystalline) hoặc dạng nano tinh thể (nanocrystalline)
- Giảm kích thước hạt TiO<sub>2</sub> hoặc sử dụng dưới dạng màng mỏng dưới 0,1 μm nhằm rút ngắn quãng đường di chuyển của (h<sup>+</sup>)
- Sử dụng TiO<sub>2</sub> dạng vi tinh thể (microcrystalline) hoặc dạng nano tinh thể (nanocrystalline). Rút ngắn quãng đường di chuyển của lỗ trống ra bề mặt chất xúc tác.
- TiO<sub>2</sub> dạng anatas có hoạt tính quang hoá cao hơn so với các dạng tinh thể còn lại. Vì vậy chất xúc tác trên cơ sở TiO<sub>2</sub> cần ưu tiên sự có mặt của anatas
- Đưa thêm một số tác nhân bẫy các điện tử quang sinh, hạn chế quá trình tái kết hợp giữa điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh. Một số ion kim loại thường được nghiên cứu để cấy vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> là V<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>...với nồng độ khoảng 0,05% so với TiO<sub>2</sub>.
- Đưa vào chất xúc tác TiO<sub>2</sub> một số cụm kim loại như (Pt, Ag) đóng vai trò như các bẫy thu giữ electron. Các electron quang sinh sẽ tích tụ vào các cluster kim loại, hạn chế được quá trình tái kết hợp, làm tăng thời gian sống của các lỗ trống quang sinh để tạo ra gốc hydroxyl.



- Bổ sung thêm các chất như  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  hoặc peroxydisulfat  $S_2O_8^{2-}$  được gọi là những chất thu nhận điện tử không thuận nghịch nhằm mục đích lấy electron trên vùng dẫn:



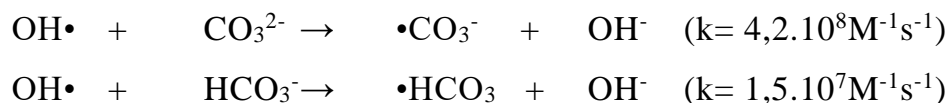
Các gốc superoxit  $\bullet O_2^-$  được tạo ra lại có thể phản ứng tiếp với nước tạo ra  $H_2O_2$ :



Từ các phản ứng trên có thể thấy rằng, các chất thu nhận điện tử không thuận nghịch không chỉ có tác dụng kéo dài thời gian sống của  $h^+$  mà còn có thể tạo thêm những gốc hydroxyl mới trên cơ sở các phản ứng với các  $e^-$ .

#### 1.1.3.2. Các chất diệt gốc hydroxyl [2]

Các anion vô cơ ở bề mặt chất xúc tác sẽ cạnh tranh với các hợp chất hữu cơ tại các tâm hoạt tính hoặc chúng có thể hình thành môi trường phân cực cao gần bề mặt hạt, chúng có thể tiêu diệt các gốc  $OH\bullet$ .



#### 1.1.3.3. pH dung dịch [3-6]

Ngoài ra, Các quá trình quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ chủ yếu diễn ra trên bề mặt của vật liệu. Do đó, tương tác giữa bề mặt của  $TiO_2$  và các chất hữu cơ cần phân hủy là một tham số ảnh hưởng rõ tới tốc độ của phản ứng quang xúc tác. Nhìn chung, các hợp chất hữu cơ không bị hấp phụ dễ dàng trên bề mặt của  $TiO_2$ , điều này làm giảm tốc độ của phản ứng quang xúc tác. Việc tăng cường khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên bề mặt các hạt nano  $TiO_2$  là một mục tiêu quan trọng khác nhằm tăng cường hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. ở pH nhỏ hơn 6 bề mặt xúc tác tích điện dương, khi pH xấp xỉ bằng 6, bề mặt xúc tác gần như không tích điện. khi pH lớn hơn 6, bề mặt xúc tác

tích điện âm. Như vậy, pH là một yếu tố có khả năng làm thay đổi tính chất bề mặt của chất xúc tác.

## **1.2. XÚC TÁC QUANG TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TiO<sub>2</sub> VÀ CNTs**

### **1.2.1. Vật liệu ống nano cacbon (carbon nano tubes- CNTs)**

Các ống nano carbon là một trong các dạng thù hình của carbon, có cấu trúc fullerene. Ống nano có dạng hình trụ, đường kính cỡ một vài nanomet, độ dài có thể lên tới vài milimet, với ít nhất một đầu khép kín có dạng một bán cầu, cấu trúc buckyball. Ống nano carbon có cấu trúc rỗng, với các vách được tạo bởi các lớp vỏ carbon, được gọi là graphen. Có hai loại ống nano carbon chính: ống nano đơn thành (SWNTs) và ống nano đa thành (MWNTs) [7].

Bản chất của liên kết trong ống nano carbon được giải thích bởi hóa học lượng tử, cụ thể là sự xen phủ orbital. Liên kết hóa học của các ống nano được cấu thành hoàn toàn bởi các liên kết sp<sup>2</sup>, tương tự với than chì. Cấu trúc liên kết này, mạnh hơn các liên kết sp<sup>3</sup> ở trong kim cương, tạo ra những phân tử với độ bền đặc biệt. Các ống nano thông thường tự sắp xếp thành các "sợi dây thừng" được giữ với nhau bởi lực Van der Waals. Dưới áp suất cao, các ống nano có thể trộn với nhau, trao đổi một số liên kết sp<sup>2</sup> cho liên kết sp<sup>3</sup>, có khả năng tạo ra các sợi dây khỏe, độ dài không giới hạn thông qua liên kết ống nano áp suất cao.

### **1.2.2. Ống nano TiO<sub>2</sub> và các phương pháp tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub>**

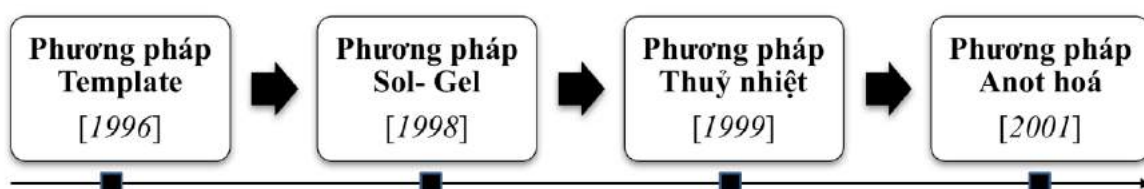
Vật liệu nano chế tạo theo các phương pháp khác nhau có thể có các kiểu sắp xếp hình học khác nhau như sắp xếp *trật tự không chiều* (zero-dimentional) được TiO<sub>2</sub> tinh thể dạng hạt nano (nanoparticle TiO<sub>2</sub>); sắp xếp *trật tự một chiều* (one-dimentional) được TiO<sub>2</sub> tinh thể dạng ống nano (nanotube TiO<sub>2</sub>), dạng que nano (nanorod TiO<sub>2</sub>), dạng dây nano (nanowire TiO<sub>2</sub>); sắp xếp *trật tự hai chiều* (two-dimentional) được TiO<sub>2</sub> tinh thể dạng phiến mỏng nano (nanosheet TiO<sub>2</sub>)[8]. Khi vật liệu tinh thể sắp xếp không có trật tự, ở vị trí tiếp xúc giữa hai hạt tinh thể nano lộn xộn dễ dẫn đến sự di chuyển tán mát các electron tự do, làm hạn chế khả năng vận chuyển nhanh đến bề mặt. Ngược lại, những vật liệu TiO<sub>2</sub> tinh thể nano có các kiểu sắp xếp theo trật tự với cấu trúc liên kết nhau chặt

chẽ sẽ giúp nâng cao khả năng vận chuyển electron nhanh, nhờ đó nâng cao hiệu quả của quá trình. Đặc biệt những vật liệu sắp xếp trật tự theo một chiều có lỗ rỗng như ống nano, sự vận chuyển electron quang sinh, lỗ trống quang sinh hoặc các ion thuận lợi không chỉ trong lỗ trống mà còn theo thành ống nên thời gian chuyển vận nhanh hơn, ít bị giữ lại trong khi di chuyển. Hơn nữa, cấu trúc lỗ rỗng của vật liệu còn giúp tăng cường khả năng lọc cũng như khuếch tán các ion ở bề mặt giao tiếp giữa chất bán dẫn.

Thực tế còn cho thấy, nếu sử dụng  $\text{TiO}_2$  tinh thể nano dạng bột rất khó tách ra khỏi khối phản ứng bằng cách lọc, nhưng khi sử dụng  $\text{TiO}_2$  tinh thể dạng ống nano, quá trình lọc để tách khỏi khối phản ứng lại xảy ra dễ dàng. Cấu trúc vật liệu nano với các kiểu sắp xếp khác nhau đã chi phối tính chất hấp thụ và vận chuyển photon ánh sáng trong vật liệu cũng như ảnh hưởng đến trạng thái bề mặt của vật liệu.

Trên cơ sở những ưu điểm nổi bật của ống nano  $\text{TiO}_2$ , luận án tập trung nghiên cứu phương pháp tổng hợp TNTs một cách đơn giản, thân thiện với môi trường, sản phẩm xúc tác thu được có giá thành thấp, dễ triển khai áp dụng vào thực tế.

Sự hình thành và phát triển các phương pháp tổng hợp TNTs được trình bày trong hình 1.4.



**Hình 1.4: Các phương pháp tổng hợp ống nano  $\text{TiO}_2$**

Đặc điểm của các phương pháp tổng hợp được trình bày trong bảng 1.2.

**Bảng 1.2: Các phương pháp tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub>**

<b>Phương pháp</b>	<b>Ưu điểm</b>	<b>Nhược điểm</b>	<b>Điều kiện tổng hợp</b>	<b>Kết quả đạt được</b>
Phương pháp Template [9-14]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dễ dàng kiểm soát được kích thước ống thông qua việc điều thay đổi các template trong quá trình tổng hợp</li> <li>- Tiến hành đơn giản</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cấu trúc ống dễ bị phá vỡ trong quá trình tổng hợp</li> <li>- Chi phí cao, tính ổn định kém</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- T = 150°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ống có độ trật tự cao</li> <li>- Kích thước mao quản: 100 – 200 nm</li> <li>- Đường kính ống: 50 – 80 nm</li> <li>- Chiều dài ống trung bình: 250nm</li> </ul>
Phương pháp sol-gel [15, 16]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Đơn giản</li> <li>- Kích thước linh hoạt</li> <li>- An toàn và thân thiện với môi trường</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cần xử lý thêm các công đoạn khác để thu được ống có cấu trúc tốt hơn</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- T = 25°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ống có độ trật tự cao</li> <li>- Đường kính ống: 80- 100 nm</li> <li>- Chiều dài ống trung bình: 5 – 8 μm</li> <li>- Diện tích bề mặt riêng: 150 – 300 m<sup>2</sup>/g</li> </ul>

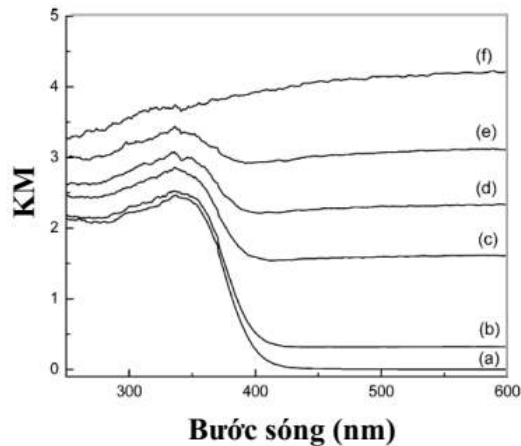
<p>Phương pháp oxi hoá anot [17-26]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Có thể kiểm soát được chiều dài ống</li> <li>- Ống có kích thước đồng đều</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chi phí thiết bị cao</li> <li>- Khó tách màng <math>\text{TiO}_2</math> từ chất nền</li> <li>- Sử dụng dung môi độc hại</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T = 25\text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>T = 2\text{h}</math></li> <li>- <math>V = 20 - 60\text{ V}</math></li> <li>- <math>I = 30\text{ mA cm}^{-2}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ống có độ trật tự cao</li> <li>- Đường kính ống trung bình: <math>100 - 120\text{ nm}</math></li> <li>- Chiều dài ống: <math>100 - 200\text{ }\mu\text{m}</math></li> </ul>
<p>Phương pháp thủy nhiệt [27-35]</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Phương pháp đơn giản và dễ tiến hành</li> <li>- Giá thành thấp, dễ áp dụng vào thực tế</li> <li>- Thân thiện với môi trường</li> <li>- TNTs thu được có diện tích bề mặt riêng lớn, phù hợp làm chất xúc tác trong các phản ứng hoá học</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Thời gian phản ứng dài và sử dụng NaOH có nồng độ cao</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T = 100 - 130\text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>t = 24\text{ h}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Các ống thu được sắp xếp ngẫu nhiên</li> <li>- Đường kính ống trung bình: <math>5-10\text{ nm}</math></li> <li>- Chiều dài ống: <math>20\text{nm} - 3\text{mm}</math></li> <li>- Thể tích mao quản: <math>0,54\text{cm}^3/\text{g}</math></li> <li>- Diện tích bề mặt riêng: <math>300 - 500\text{ m}^2/\text{g}</math></li> </ul>

Từ các thông tin được trình bày trong bảng 1.2, nhận thấy trong thời gian gần đây, phương pháp thủy nhiệt điều chế TNTs rất được quan tâm nghiên cứu. Theo phương pháp này, bột  $\text{TiO}_2$  được thủy phân trong dung dịch  $\text{NaOH}$  ở nhiệt độ cao nhằm tạo ra TNTs [36-38]. Xu và các cộng sự đã tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ  $110^\circ\text{C}$  trong khoảng 20h và đã thu được các ống nano  $\text{TiO}_2$  có đường kính từ 8-10nm [39]. Năm 2011, Abida đã thành công trong việc chế tạo các ống nano  $\text{TiO}_2$  có đường kính từ 10 – 20 nm và chiều dài từ 25- 50 nm. Đến năm 2013, Abida và nhóm cộng sự đã tiếp tục cải thiện kết quả nghiên cứu khi các ống nano  $\text{TiO}_2$  đạt đường kính 5 -10 nm, chiều dài ống đạt 50 - 160 nm. Trong một nghiên cứu khác, Dong và các cộng sự [40] đã thành công trong việc chế tạo TNTs với đường kính ngoài khoảng 10 – 15 nm với nhiều lớp. Kasuga và các cộng sự [29] đã cung cấp một phương pháp thủy nhiệt, theo đó các ống nano  $\text{TiO}_2$  thu được có diện tích bề mặt riêng lên tới  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  với chiều dài và đường kính ống lần lượt là 100nm và 8nm. Kết quả nghiên cứu này cho thấy, phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra vật liệu TNTs có diện tích bề mặt riêng cao, rất thích hợp để ứng dụng trong các lĩnh vực xúc tác, hấp phụ và khử mùi... [41-43]. Eslami và các cộng sự cũng đã chỉ ra rằng, sản phẩm TNTs của quá trình thủy nhiệt sẽ ổn định hơn sau khi xử lý nhiệt ở  $600^\circ\text{C}$ .

Từ những đặc điểm trên, chúng tôi lựa chọn phương pháp thủy nhiệt để tiếp tục nghiên cứu nhằm tạo ra chất xúc tác ống nano  $\text{TiO}_2$  có diện tích bề mặt riêng lớn, có hoạt tính cao, phương pháp tổng hợp đơn giản, dễ áp dụng vào thực tế, đặc biệt nguồn  $\text{TiO}_2$  thương mại luôn sẵn có với giá thành thấp.

### **1.2.3. Đặc tính quang xúc tác của tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$**

Hình 1.4 là phổ hấp thụ của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  chế tạo bằng phương pháp sol-gel [4] trong vùng từ 300 đến 600 nm.



**Hình 1.5: Phổ hấp thụ của vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  với tỷ lệ khối lượng CNTs lần lượt là (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 20% và (f) 40%**

Từ hình 1.5 nhận thấy, mẫu  $\text{TiO}_2$  nguyên thủy đương nhiên không hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Các mẫu tổ hợp với sự có mặt của CNTs có độ hấp thụ trong vùng khả kiến tăng, ngay cả với mẫu có 1% CNTs; đồng thời độ hấp thụ của các mẫu tăng khi tỉ lệ khối lượng CNTs trong mẫu tăng. Điều này được giải thích là do CNTs có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng khả kiến, nên khi tỉ lệ khối lượng CNTs tăng sẽ làm tăng độ hấp thụ của mẫu. Khi lượng CNTs bằng 0,4 khối lượng  $\text{TiO}_2$  thì mẫu gần như hấp thụ hoàn toàn ánh sáng trong vùng khả kiến, phổ hấp thụ của mẫu tương ứng với hàm lượng CNTs 40% giống như phổ hấp thụ của CNTs. Như vậy, tỉ lệ khối lượng của CNTs trong mẫu vật liệu tổ hợp tác động rõ đến phổ hấp thụ của vật liệu.

Nghiên cứu của Wang và cộng sự [7] về hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol của vật liệu tổ hợp  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  cho thấy CNTs có hiệu ứng hiệp trợ với  $\text{TiO}_2$ , và đã cải thiện đáng kể hiệu quả của chất xúc tác.

Rõ ràng, sự kết hợp giữa CNTs và  $\text{TiO}_2$  đã tạo ra sự khác biệt về hiệu quả quang xúc tác. Tuy nhiên, vai trò cụ thể của CNTs vẫn chưa được xác định một cách đầy đủ và chính xác.

#### 1.2.4. Các nghiên cứu về xúc tác quang hoá trên cơ sở TiO<sub>2</sub> và ống nano cacbon

Vật liệu carbon ống nano (carbon nanotubes - CNTs), một vật liệu không phải kim loại nhưng thể hiện tính dẫn điện như kim loại (hàm số công - *work function* - của kim loại từ 4,63eV đến 5,55eV, hàm số công của carbon ống nano 5eV [44]), đồng thời có khả năng chứa giữ electron lớn (32 nguyên tử C chứa giữ được 1 electron). Có hai kiểu ghép: *ghép cặp đôi* (coupled) với nhau hoặc kiểu *ghép lồng* (capped) vào nhau. Khi ghép như vậy, dù theo kiểu nào, carbon ống nano có thể thu nhận và chứa giữ electron quang sinh từ TiO<sub>2</sub> trong quá trình quang xúc tác, dẫn đến kết quả lỗ trống quang sinh được tồn tại độc lập, tự do di chuyển ra bề mặt và thực hiện phản ứng oxy hóa hiệu quả cao [45].

Với cấu tạo hệ composit như trên, quá trình tái kết hợp giữa electron quang sinh và lỗ trống quang sinh giảm thiểu do electron quang sinh chuyển vào nhân carbon ống nano, toàn bộ bề mặt TiO<sub>2</sub> được giành toàn bộ cho quá trình oxy hóa.

Hui Wang và cộng sự [43] sử dụng composit carbon nano ống đa thành (MWNTs)/TiO<sub>2</sub> có trật tự cao được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel để phân hủy 2,6-dinitro-*p*-cresol (DNPC) trong nước dưới điều kiện ánh sáng thường. Hiệu quả xử lý DNPC cao, sau 5 lần sử dụng vẫn đạt trên 95% trong điều kiện tối ưu là pH=6, thời gian phản ứng là 150 phút và tỉ lệ CNTs/TiO<sub>2</sub> là 0,05%. [44] đã nghiên cứu tổng hợp composit TiO<sub>2</sub>/carbon nano ống đơn thành (SWNT) bằng kỹ thuật sol-solvothetmal, trong đó, liên kết giữa TiO<sub>2</sub> và SWNT giống như liên kết este nên sự tương tác giữa chúng đã được cải thiện. Xúc tác tạo thành có diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước tinh thể nhỏ. Hoạt tính của xúc tác rất cao, được đánh giá thông qua sự phân hủy của rhodamine B và nitrobenzen trong môi trường nước. TiO<sub>2</sub> được biến tính bằng Fe-CNTs sử dụng phương pháp sol-gel cũng đã được Zhang Kan [45] và cộng sự nghiên cứu để xử lý rhodamine B dưới sự chiếu xạ của UV. Kết quả cho thấy hoạt tính của xúc tác tăng rõ rệt nhờ mạng lưới phát triển của CNTs, có khả năng thúc đẩy quá trình vận chuyển electron giữa rhodamine B và xúc tác. Ying Yu [46] và cộng sự đã phát triển hệ thống xúc tác TiO<sub>2</sub>/CNTs nhằm xử lý các hợp chất màu trong thuốc nhuộm như Procion Red MX-5B,



Procion Yellow HE4R và Procion Red HE3B. Maria J. Sampaio và cộng sự [47] đã nghiên cứu tổng hợp  $\text{TiO}_2/\text{MWNTs}$  bằng các phương pháp sol-gel và hydrat hóa/dehydrat hóa. Kết quả cho thấy, xúc tác thu được có diện tích bề mặt riêng cao, thay đổi từ 70 đến  $141 \text{ m}^2/\text{g}$ , và có thể cao hơn đối với xúc tác tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Hoạt tính quang hóa của xúc tác tổng hợp bằng phương pháp sol-gel cao hơn so với xúc tác tổng hợp bằng phương pháp hydrat hóa/dehydrat hóa và cho thấy khả năng quang phân hủy đa dạng các hợp chất hữu cơ như xanh metylen, 4-aminophenol, 4-methoxyphenol, 4-chlorophenol và 4-nitrophenol.

Ngoài phương pháp sol-gel để tổng hợp hợp chất nano, một số phương pháp khác cũng được các tác giả nghiên cứu để tổng hợp và đánh giá hoạt tính của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  trong thời gian gần đây. M. Hamadianian và cộng sự [48] đã tổng hợp xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  và  $\text{PbS}/\text{CNTs}$  có hoạt tính quang hóa ở vùng ánh sáng khả kiến bằng phương pháp hóa học ướt và đánh giá hoạt tính thông qua khả năng phân hủy metyl da cam. Kích thước, hình dạng và mật độ của  $\text{PbS}$  và  $\text{TiO}_2$  trên  $\text{CNTs}$  có thể được kiểm soát thông qua các điều kiện phản ứng. Kết quả cho thấy, 100% metyl da cam phân hủy bởi  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  và  $\text{PbS}/\text{CNTs}$  ở thời gian tương ứng 20 và 40 phút khi chiếu tia UV, và cũng chỉ mất tương ứng 30 phút và 80 phút khi chiếu ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, xúc tác  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2/\text{PbS}$  còn có hiệu quả trong phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm độc hại. Các kết quả cho thấy khi sử dụng  $\text{CNTs}$  trong xúc tác quang hóa không chỉ thúc đẩy tính chất quang của  $\text{TiO}_2$  và  $\text{PbS}$  mà còn tăng khả năng của các xúc tác trong việc quang phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ.

Youngmi Koo và cộng sự [49] đã nghiên cứu chế tạo composit  $\text{CNTs}-\text{TiO}_2$  biến tính Ag bằng phương pháp khử quang hóa. Hoạt tính quang hóa của xúc tác với hàm lượng  $\text{CNTs}$  khác nhau được xác định bằng phản ứng quang phân hủy methylen xanh. Khả năng hấp phụ và phân hủy methylen xanh của xúc tác composit có chứa  $\text{CNTs}$  cao hơn so với xúc tác không chứa  $\text{CNTs}$ , chứng tỏ có hiệu ứng hiệp trợ giữa  $\text{CNTs}$  và  $\text{TiO}_2$ . Ngoài ra, khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ, năng lượng ánh sáng và thời gian phân tách giữa electron và lỗ trống của xúc tác composit mới này cũng được nghiên cứu. Khả

năng tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống ở mức thấp nhất sẽ làm tăng hiệu quả truyền năng lượng quang hóa và ảnh hưởng đến các liên kết bề mặt của composit.

Sandra M. Miranda và cộng sự [50] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác quang hóa  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  bằng phương pháp hydrat hóa/dehydrat hóa đơn giản sử dụng ống nano carbon cấu trúc đơn thành (SWNTs) và đa thành (MWNTs) đã được hoặc không được chức hóa bề mặt. Hàm lượng của CNT trong xúc tác là 17%. Kết quả cho thấy, giữa  $\text{TiO}_2$  và CNTs có một hiệu ứng hiệp đồng giúp hỗ trợ cho quá trình quang hóa và  $\text{TiO}_2/\text{MWNTs}$  là chất xúc tác quang hóa hiệu quả hơn  $\text{TiO}_2/\text{SWCNTs}$  cho phản ứng quang phân hủy cafein. Ngoài ra, nghiên cứu còn chỉ ra hiệu quả của xúc tác không được tăng cường bởi quá trình chức hóa bề mặt CNT, thậm chí trong trường hợp của SWNT còn gây cản trở cho quá trình pha trộn các thành phần của xúc tác.

Ali Akbar Ashkarran và cộng sự [51] đã chế tạo nhiều loại CNTs- $\text{TiO}_2$  nanocomposite bằng cách: 1) trộn cơ học CNT và  $\text{TiO}_2$  nano; 2) trộn cơ học CNT và  $\text{TiO}_2$  nano, sau đó xử lý nhiệt; 3) trộn cơ học CNTs và  $\text{TiO}_2$  nano, sau đó chiếu xạ UV. Kết quả cho thấy các composite trên cơ sở CNTs- $\text{TiO}_2$  nano mở rộng quang phổ hấp thụ ánh sáng đối với vùng ánh sáng khả kiến và cải thiện đáng kể hoạt tính quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến đối với việc phân hủy Rhodamine B (Rh. B). Trong đó, hoạt tính của xúc tác CNTs- $\text{TiO}_2$  chế tạo bằng cách trộn cơ học CNTs và  $\text{TiO}_2$  nano có chiếu xạ UV, CNT được sản xuất bằng cách phóng điện hồ quang trong nước đề ion ở 80 A và thời gian 5 giây, là cao nhất so với hoạt tính của các xúc tác được chế tạo bằng các phương pháp khác.

Maria J. Sampaio và cộng sự [52] đã nghiên cứu khả năng phân hủy cyanobacterial toxin, microcystin-LA (MC-LA) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến khi sử dụng xúc tác  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  hoặc graphen. Hoạt tính quang hóa của xúc tác Graphen oxit (GO) -  $\text{TiO}_2$  với 4% cacbon là cao nhất so với hoạt tính của các xúc tác còn lại. MC-LA bị phân hủy hoàn toàn sau 5 phút dưới ánh sáng mặt trời. Hoạt tính xúc tác GO- $\text{TiO}_2$  với 4% cacbon cao là do sự lắp ghép tối ưu và tương tác hiệu quả giữa  $\text{TiO}_2$  hạt nano và lớp GO, do đó hạn chế sự tái hợp electron và lỗ trống.

Xúc tác nanocomposite trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  và MWCNT có hoạt tính quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến đã được Ke Dai [53] và các cộng sự tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. CNTs có sự phân tán tốt sau khi đã được chức năng hóa bề mặt, xúc tác có hoạt tính cao và ổn định.  $\text{TiO}_2$  được biến tính bởi 5% MWCNT có khả năng làm việc trong vùng ánh sáng khả kiến với khoảng phổ từ 350 đến 475nm. Hiệu suất lượng tử đạt 4,4% ở 420 nm và 3,7% ở 475 nm.

Sharifah Bee Abd Hamid [54] đã sử dụng phương pháp sol-gel để phân tán các hạt nano  $\text{TiO}_2$  có kích thước từ 10 – 20 nm lên bề mặt các MWCNT. Xúc tác thu được có diện tích bề mặt riêng đạt 181  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hoạt tính xúc tác được đánh giá trên phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RB5 trong vùng ánh sáng tử ngoại, kết quả cho thấy xúc tác nanocomposit có hoạt tính cao hơn hẳn so với xúc tác hạt nano  $\text{TiO}_2$  đối chứng. Điều này được giải thích là do xúc tác sau khi được biến tính có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, đồng thời sự có mặt của MWCNT đã hạn chế được khả năng tái kết hợp của cặp  $e^-/h^+$ .

Zeng và các cộng sự [55] và các cộng sự đã phát triển một phương pháp tổng hợp  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  thân thiện với môi trường thông qua phương pháp thủy nhiệt hai bước. Trong đó, nước được sử dụng như một dung môi chính. Xúc tác nanocomposite được đánh giá hoạt tính trên phản ứng phân hủy rhodamine B dưới tác dụng của hệ thống mô phỏng ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy, hoạt tính quang hóa của xúc tác tổng hợp được cao gấp 7 lần so với xúc tác  $\text{TiO}_2$  tinh khiết tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu này đã mở ra hướng tổng hợp xúc tác quang hóa có hoạt tính cao, thân thiện với môi trường.

Như vậy, có thể thấy rằng, vật liệu  $\text{TiO}_2$  có thể kết hợp với CNTs nhằm tận dụng các tính chất ưu việt của CNTs như độ đen tuyệt đối, tính dẫn điện cao, khả năng lưu giữ electron tốt. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự có mặt của CNTs đã cải thiện đáng kể hiệu quả hoạt tính quang hóa của xúc tác. Tuy nhiên, các nghiên cứu chỉ tập trung khảo sát hoạt tính quang hóa trên hạt nano  $\text{TiO}_2$  mà chưa quan tâm đến các dạng vật liệu nano khác đặc biệt là ống nano  $\text{TiO}_2$ . Vật liệu ống nano  $\text{TiO}_2$  thể hiện những ưu điểm vượt

trội so với hạt nano  $\text{TiO}_2$  nhờ cấu trúc rỗng của nó. Cấu trúc ống nano  $\text{TiO}_2$  tạo điều kiện thuận lợi cho sự vận chuyển electron quang sinh, lỗ trống quang sinh hoặc các ion thuận lợi không chỉ trong lỗ trống mà còn theo thành ống nên thời gian chuyển vận nhanh hơn, ít bị giữ lại trong khi di chuyển, góp phần hạn chế khả năng tái kết hợp của điện tử quang sinh là lỗ trống quang sinh. Ngoài ra, cấu trúc lỗ rỗng của vật liệu còn giúp tăng cường khả năng lọc xúc tác cũng như khuếch tán các ion ở bề mặt giao tiếp chất bán dẫn.

Về phương pháp tổng hợp,  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, phương pháp này thường sử dụng nguyên liệu là các alkoxit titan có giá thành cao, cộng thêm các điều kiện khắc khe trong xử lý nhiệt khi có mặt của cacbon để tạo pha tinh thể hoạt tính anatas. Điều này dẫn đến các xúc tác tổng hợp được theo phương pháp này thường có giá thành rất cao, khó triển khai vào thực tế.

### **1.3. XÚC TÁC QUANG $\text{TiO}_2$ NANO TRÊN CHẤT MANG $\text{ZnO}$ và $\text{SiO}_2$**

#### **1.3.1. Xúc tác $\text{TiO}_2$ trên chất mang**

Để cải thiện thông số diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác, pha hoạt tính thường được phân tán trên các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn. Rất nhiều chất đã được lựa chọn để làm chất mang cho pha hoạt tính  $\text{TiO}_2$ , chẳng hạn như silica, nhôm oxit, kẽm oxit, các viên thủy tinh, ...

Wooseok Nam và cộng sự [56] nghiên cứu quá trình quang oxi hóa natri lauryl sunfat trong thiết bị phản ứng dòng ba pha lớp xúc tác cố định sử dụng xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dưới sự chiếu xạ của UV. Việc cấp không khí sẽ xúc tiến phản ứng quang do làm tăng tốc độ chuyển khối và hấp thu các electron sinh ra trong quá trình quang hóa. Khi cường độ ánh sáng tăng lên thì hiệu quả của quá trình quang hóa cũng tăng lên. Chen Shifua và cộng sự [57] đã nghiên cứu tổng hợp viên xúc tác  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  bằng phương pháp tẩm nhúng sử dụng chất mang là viên thủy tinh micro, tiền chất là titan tetraisopropoxit và etyl silicat. Sau đó, hoạt tính xúc tác được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy hợp chất thuốc trừ sâu photpho hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời. Nhiệt độ nung tối ưu của viên xúc tác là  $650^\circ\text{C}$  trong 5 giờ. Sau 420 phút chiếu xạ,  $0,65 \times 10^{-4}$  mol/lít 4 hợp chất thuốc trừ sâu photpho hữu cơ phân hủy hoàn toàn tạo thành  $\text{PO}_4^{2-}$ .

Jintao Tian và cộng sự [58] đã nghiên cứu tổng hợp nano composit với tỉ lệ nguyên tố Ti/(Ti + Zn) là 100%, 75%, 50%, 25%, và 0% bằng phương pháp sol-gel trực tiếp từ hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/ZnO sol sau đó xử lý nhiệt ở 500°C, 2 giờ trong không khí. Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy metyl da cam trong nước. Kết quả chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác tốt nhất khi sử dụng hoàn toàn TiO<sub>2</sub>, hoạt tính xúc tác thấp khi sử dụng hoàn toàn là ZnO.

Andreas Hanel và cộng sự [59] đã nghiên cứu hoạt tính quang hóa của xúc tác TiO<sub>2</sub> biến tính và không biến tính bằng nguyên tố B mang trên viên thủy tinh. Quá trình quang hóa diễn ra trong ống quartz (đường kính 40 mm, chiều dài 100 mm chứa xúc tác nhằm phân hủy phenol. Sau khi phản ứng 300 phút, 33% phenol bị phân hủy khi sử dụng xúc tác B-TiO<sub>2</sub>/viên thủy tinh, tuy nhiên, pha hoạt tính bị bong ra trong quá trình phản ứng nên không thể tái sử dụng. Xúc tác TiO<sub>2</sub>/viên thủy tinh có thể tái sử dụng 3 lần và có thể phân hủy lần lượt là 30%, 28% và 23% phenol sau khi phản ứng 300 phút.

Shavisi và cộng sự [60] đã nghiên cứu phân hủy amoni trong nước thải lọc hóa dầu bằng cách sử dụng xúc tác quang hóa ở điều kiện ánh sáng thường. TiO<sub>2</sub> được mang lên viên đất sét tổng hợp nhẹ, là chất mang mới có mao quản và khối lượng riêng thấp. Kết quả chỉ ra rằng hiệu quả xử lý amoniac tăng lên khi pH tăng lên và sau khi chiếu xạ ánh sáng mặt trời nhẹ trong 3 ngày ở pH 11, có đến 96,5% amoniac đã bị phân hủy. Sau 4 lần sử dụng, hoạt tính quang hóa của xúc tác giảm đi 14%.

Hiromi Yamashita và cộng sự [61] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác quang hóa TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> để phân hủy hợp chất 2-propanol trong nước và so sánh hoạt tính quang hóa với các xúc tác TiO<sub>2</sub>/chất mang khác (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, và TiO<sub>2</sub>/SiC). Pha tinh thể TiO<sub>2</sub> anatas sắc nét được tạo thành trên xúc tác TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sau khi nung, trong khi đó, TiO<sub>2</sub> tồn tại ở dạng anatas trên chất mang SiC, dạng vô định hình trên chất mang SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Khả năng hấp phụ nước của xúc tác cho thấy TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có tính ưa nước bề mặt hơn nhiều so với các loại xúc tác mang trên chất mang khác. Dưới tác dụng của ánh sáng UV, TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phân hủy 2-propanol thành axeton, CO<sub>2</sub> và nước, cuối cùng, axeton

cũng bị phân hủy thành CO<sub>2</sub> và nước. TiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện hoạt tính quang hóa cao hơn hẳn các loại xúc tác mang trên chất mang khác.

Liu và các cộng sự [62] đã tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở TiO<sub>2</sub> và ZnO nano Flower (ZnO NF) dạng màng mỏng có độ dày 10 μm. Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời tốt nhất có thể đạt 1,5 lần so với TiO<sub>2</sub> không được biến tính bằng ZnO NF. Điều này được giải thích là do ngoài sự đan xen năng lượng vùng cấm của hai vật liệu TiO<sub>2</sub> và ZnO thì cấu trúc nano flower của ZnO sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc luân chuyển điện tử trong hệ xúc tác, cải thiện hiệu suất lượng tử của vật liệu xúc tác [63].

Như vậy, TiO<sub>2</sub> có thể được mang trên các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn để phân tán pha hoạt tính. Các chất mang có thể là trơ hoặc có thể có hiệu ứng hiệp trợ với pha hoạt tính, rất nhiều chất mang đã được lựa chọn để làm chất mang cho pha hoạt tính TiO<sub>2</sub>, chẳng hạn như silic oxit, nhôm oxit, kẽm oxit, các viên thủy tinh, ... Đặc biệt, sự kết hợp giữa TiO<sub>2</sub> và vật liệu trên cơ sở nano ZnO có khả năng tạo ra một loại xúc tác nano composit có hoạt tính cao, hoạt động ổn định trong vùng ánh sáng khả kiến.

### **1.3.2. Xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO<sub>2</sub> và nano silica**

Trong quá trình tổng quan tài liệu, chúng tôi nhận thấy, các nghiên cứu gần đây chủ yếu tập trung vào việc tổng hợp và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> dạng bột hoặc dạng hạt. Trong thực tế, các hệ thống xử lý môi trường sử dụng xúc tác quang hóa thường được áp dụng theo nguyên lý liên tục, chất xúc tác không những tiếp xúc tốt với các tác chất mà còn phải tiếp xúc với ánh sáng theo cường độ cao nhất. Vì vậy, ngoài xúc tác quang hoá dạng bột, dạng hạt cần nghiên cứu một dạng xúc tác quang hoá đặc thù, có liên kết tốt với hệ thống phản ứng và đáp ứng được các yêu cầu trên.

Một ứng dụng rất độc đáo và đầy triển vọng của TiO<sub>2</sub> là chế tạo các vật liệu tự làm sạch nhờ vào cả hai tính chất xúc tác quang hóa và siêu thấm ướt. Trường hợp này, người ta chỉ sử dụng một lớp TiO<sub>2</sub> dạng anatase siêu mỏng, chỉ dày cỡ micro, vẫn cho phép ánh sáng thường đi qua nhưng lại hấp thụ tia tử ngoại để phân hủy các hạt bụi nhỏ,

các vết dầu mỡ do các phương tiện giao thông thải ra. Các vết bẩn này cũng dễ dàng bị loại bỏ chỉ nhờ nước mưa, đó là do ái lực lớn của bề mặt với nước, sẽ tạo ra một lớp nước mỏng trên bề mặt và đẩy các chất bẩn đi. Tuy nhiên, bên cạnh chức năng tự làm sạch,  $\text{TiO}_2$  tiếp xúc trực tiếp với các lớp sơn (sơn tường, sơn bảo vệ kim loại...) sẽ gây ra hiện tượng lão hóa các lớp sơn do phản ứng quang oxy hóa của  $\text{TiO}_2$  với các thành phần hữu cơ có trong sơn. Để giải quyết vấn đề này, người ta thường tạo ra một lớp ngăn cách giữa  $\text{TiO}_2$  và bề mặt vật liệu được sơn phủ. Lớp ngăn cách này phải đảm bảo tính trong suốt, không ảnh hưởng đến độ bền của sơn, bền hóa chất và đặc biệt phải có khả năng liên kết tốt giữa bề mặt vật liệu và lớp phủ.  $\text{SiO}_2$  là yếu tố có thể đáp ứng được các yêu cầu trên. Vì vậy, sử dụng kết hợp  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  trong lĩnh vực xúc tác và môi trường cũng đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Tác giả Najme Lari [64] đã kết hợp phương pháp sol-gel và kỹ thuật nhúng phủ để tạo ra xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  đa lớp. Đầu tiên sol silica và sol titan oxit được điều chế từ các tiền chất như Tetraethyl orthosilicate (TEOS) và tetrabutyl orthotitanate (TBOT). Sau đó tiến hành nhúng phủ nhiều lần để tạo ra xúc tác đa lớp. Kết quả cho thấy, xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  với 6 lớp sol silic và titan thu được có độ truyền quang cao, đạt 99% ở dải phổ 550 đến 650 nm. Về hoạt tính xúc tác khi kết hợp  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$ , Hossein Ijadpanah-Saravi và các cộng sự [65] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác nanocomposite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  và đánh giá hoạt tính xúc tác trên phản ứng phân hủy thuốc nhuộm AB9. Kết quả cho thấy, hoạt tính quang hóa của xúc tác thu được cao gấp 3 lần so với xúc tác  $\text{TiO}_2$  thương mại P25. Điều này được cho là do xúc tác mới đã được cải thiện về diện tích bề mặt riêng, năng lượng vùng cấm cũng như khả năng lưu giữ các gốc hydroxyl [74].

Kamlesh Panwar và các cộng sự [66] đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  bằng phương pháp nhũ tương Pickering. Các hạt  $\text{SiO}_2$  được lựa chọn làm chất nền cho xúc tác. Đầu tiên,  $\text{SiO}_2$  được chức năng hóa bề mặt bằng các nhóm amin, sau đó chúng được phân tán trong etanol và hydroxyetyl xenlulo. Sau đó pha hoạt tính bắt nguồn từ tiền chất tetrabutyl orthotitanat được đưa vào hỗn hợp để hình thành các tâm hoạt tính trên bề mặt chất nền  $\text{SiO}_2$ , xúc tác thu được tiến hành ly tâm và rửa sạch bằng etanol

trước khi tiến hành xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau. Hoạt tính xúc tác quang hóa được đánh giá trên cơ sở phản ứng phân hủy thuốc nhuộm solophenyl xanh, một hợp chất có tính ổn định quang cao. Kết quả cho thấy, xúc tác quang hóa trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  có hoạt tính quang hóa cao, có tốc độ hấp phụ cao gấp 2 lần, tốc độ phân hủy thuốc nhuộm gấp 6,6 lần so với xúc tác thương mại P25. Điều này được giải thích là do sự kết hợp giữa  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  đã tạo ra cấu trúc điện tử độc đáo trên bề mặt chất xúc tác, nơi các lỗ trống được tạo ra trong vùng hóa trị của  $\text{TiO}_2$  được dễ dàng di chuyển đến bề mặt của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , tham gia vào các phản ứng tạo ra gốc hydroxyl, đồng thời góp phần hạn chế khả năng tái kết hợp của điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh.

Benjawan Moongraksathum [67] và cộng sự đã sử dụng phương pháp peroxo sol-gel để tổng hợp dung dịch phủ trên cơ sở  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ . Trong phương pháp này,  $\text{TiCl}_4$  được sử dụng làm chất tiền xử lý và  $\text{H}_2\text{O}_2$  làm chất oxy hóa. Phương pháp này có ưu điểm: không cần giai đoạn nung để hình thành pha anatase của  $\text{TiO}_2$ , đồng thời, sự có mặt của  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong vai trò chất oxy hóa đã tạo ra các hạt nano  $\text{TiO}_2$  phân tán trong dung môi trung hòa, ổn định và trong suốt. Sản phẩm sol  $\text{TiO}_2$  có thể được áp dụng trên bề mặt của các loại chất nền mà không phải đối mặt với vấn đề ăn mòn.

Như vậy, có thể nói rằng, việc phân tán pha hoạt tính trên chất mang  $\text{SiO}_2$  không những cải thiện tính chất bề mặt riêng của chất xúc tác mà còn nâng cao tính chất quang xúc tác của xúc tác. Bên cạnh đó,  $\text{SiO}_2$  cũng được biết đến như một chất kết dính vô cơ, có khả năng kết dính tốt, có độ ổn định quang hóa và hóa chất. Vì vậy, trong khuôn khổ Luận án này, chúng tôi hướng đến việc tổng hợp chất xúc tác quang hóa nano  $\text{TiO}_2$  được phân tán trên các bề mặt vật liệu thủy tinh, ứng dụng cho các hệ thống xử lý các chất thải gây ô nhiễm môi trường. Để đạt được mục tiêu đó, chúng tôi sẽ sử dụng nano  $\text{SiO}_2$  như một chất mang, đồng thời là một chất kết dính, liên kết chất xúc tác và bề mặt hệ thống phản ứng quang hóa.

Có 3 phương pháp chính thường được sử dụng để tổng hợp nano silica:

- *Phương pháp kết tủa*: Phương pháp này dựa trên cơ sở axit hóa dung dịch silicat kim loại kiềm. Muối silicat kim loại kiềm được hòa tan trong nước để tạo thành dung



dịch loãng, có nồng độ 3 – 5%. Sau đó, dung dịch axit loãng được thêm vào để trung hòa dung dịch kiềm silicat nói trên và kết tủa silica dưới dạng gel. Rửa gel thu được với nước cất để loại bỏ hết muối của kim loại kiềm. Với mục đích tạo sol, sản phẩm gel sẽ được phân tán trở lại vào trong chất lỏng với sự có mặt của chất điện ly để làm bền sol hoặc có thể thu được bột silica ở dạng vô định hình khi sấy ở điều kiện thích hợp.

P.K. Jal và cộng sự [68] đã sử dụng phương pháp kết tủa để tổng hợp nano silica với các nguyên liệu là  $H_2SO_4$  và natri silicat. Theo đó, dung dịch  $H_2SO_4$  loãng được thêm từ từ vào dung dịch natri silicat để kết tủa silica. Việc chuẩn độ hoàn thành khi pH của dung dịch đạt 7,5-8,5. Kết tủa được rửa sạch kiềm và muối bằng nước khử khoáng, sau đó được sấy ở  $50^\circ C$ . Sản phẩm silica thu được có kích thước hạt xấp xỉ 50 nm.

Nhóm tác giả Brent M. Lok [69] đã tổng hợp hệ sol silica bền bằng phương pháp kết tủa từ nguồn canxi silicat. Trong đó, hỗn hợp bùn của canxi silicat cùng với một axit có pKa thấp hơn 8 chẳng hạn như axit sulphuric được khuấy trộn mạnh. Sau đó sol tạo thành được tách ra khỏi kết tủa canxi không tan sau đó được đi qua cột trao đổi ion và cation tách loại các ion tạp, cuối cùng là cô đặc. Hệ sol silica thu được có kích thước hạt trung bình từ 2-8 nm, pH = 9,6.

- *Phương pháp sử dụng nhựa trao đổi ion:* Trong phương pháp này, dung dịch silicat của kim loại kiềm được cho đi qua nhựa trao đổi ion để tách ion kim loại kiềm nhằm thu được axit silicic. Khi không còn các ion kim loại kiềm, quá trình polyme hóa bắt đầu diễn ra và các hạt  $SiO_2$  bắt đầu hình thành và phát triển. Xúc tác được đưa vào dung dịch để thúc đẩy quá trình ngưng tụ, polyme hóa, tạo hạt diễn ra nhanh và triệt để hơn. Sau quá trình tạo hạt, hỗn hợp thu được sẽ được thêm chất ổn định sol, loại bớt nước để đưa về dạng sol thành phẩm với hàm lượng chất rắn là 30%, hoặc sấy ở điều kiện thích hợp để thu được nano silica dạng bột. Kích thước hạt silica tạo ra phụ thuộc vào việc kiểm soát nồng độ xúc tác, nhiệt độ tiến hành, pH của dung dịch, nồng độ dung dịch.

Nhóm nghiên cứu của H.C. Liu [70] đã tổng hợp được hệ sol silica đậm đặc có pH=3-4 và pH= 9-10 từ natri silicat bằng phương pháp trao đổi ion. Tất cả các sản phẩm

thu được đều bền khi thêm một số chất bền hóa phù hợp. Trong đó, axit silicic được tạo thành bằng cách cho đi qua cột trao đổi cation, sau đó đi qua cột trao đổi anion rồi được pha loãng tới nồng độ silica thích hợp. Chất điều chỉnh pH của hệ sol tạo thành là NaOH. Sau đó dung dịch axit silicic loãng này được cô đặc. Kích thước hạt trung bình của hệ sol silica tổng hợp bằng phương pháp này là 12-18 nm, độ bền từ 1-3 năm (pH = 3-4 cho độ bền thấp nhất).

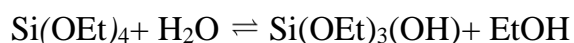
H. M. Lim và các cộng sự [71] đã tổng hợp sol silica từ natri silicat thương phẩm, sử dụng nhựa trao đổi ion Amberlit 120 và các xúc tác lần lượt là NaOH hoặc KOH. Sản phẩm sol tạo được có kích thước hạt trung bình là 13 nm với trường hợp sử dụng xúc tác NaOH và 53 nm với trường hợp sử dụng KOH.

Ming-Shyong Tsai và cộng sự [72] đã nghiên cứu tổng hợp sol silica từ natri silicat thương mại, sử dụng nhựa trao đổi ion Amberlit 120, dung dịch KOH 0,5 – 1% làm xúc tác, trong điều kiện nhiệt độ 60 – 100°C. Sol tổng hợp được có các hạt SiO<sub>2</sub> phân tán với kích thước nằm trong dải từ 10 – 60 nm, hàm lượng chất rắn xấp xỉ 3,26% và có thể ứng dụng trong sản xuất giấy, chất kết dính trong sơn, tăng độ cứng cho các lớp phủ, dung dịch đánh bóng,...

- *Phương pháp sol-gel*: Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong tổng hợp silica dạng nano, sol. Cũng như phương pháp sol-gel tổng hợp sol boehmit, phương pháp này dựa trên phản ứng thủy phân các alkoxit hoặc halide của silic, trong đó, phổ biến hơn cả vẫn là nguyên liệu tetraethyl orthosilicat (TEOS).

### 1.3.3. Phương pháp tổng hợp sol silica và sol titania

Người ta sử dụng các tiền chất chứa silic hoặc titan (thường là tetra ethyl orthosilicate với silic và tetra n-butyl orthotitanate với titan) để thủy phân trong một dung môi phù hợp để tạo dạng sol. Một ví dụ điển hình đối với quá trình tạo sol silica như sau:



Giữa các sản phẩm thủy phân sẽ diễn ra quá trình ngưng tụ tách các phân tử nước hoặc rượu để tạo ra cầu nối oxy giữa các nguyên tử silic.



Quá trình ngưng tụ sẽ tiếp tục diễn ra và kết quả là hình thành nên các hạt  $\text{SiO}_2$ . Quá trình này có thể được thúc đẩy bằng cách sử dụng xúc tác là axit hoặc bazơ. Việc thêm các chất điện phân cũng làm ảnh hưởng tới quá trình ngưng tụ, từ đó ảnh hưởng đến hình thái và kích thước của hạt silica tạo thành.

Các tác giả đầu tiên sử dụng phương pháp này là nhóm nghiên cứu Stober [82], do đó những quy trình tương tự được gọi là quy trình Stober. Tuy nhiên do là những nghiên cứu ban đầu nên kích thước hạt sol còn rất lớn.

H. M. Lim và các cộng sự [71] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố trong quá trình tổng hợp sol silica bằng phương pháp sol-gel từ TEOS, tới việc hình thành hạt và kích thước hạt. Tính chất của sản phẩm sol silica có thể được điều chỉnh thông qua việc kiểm soát các yếu tố như nồng độ dung dịch (TEOS, loại dung môi, kiềm), nhiệt độ, thời gian phản ứng,... Cụ thể, trong bài nghiên cứu, nhóm tác giả có thể khống chế kích thước trung bình của hạt silica ở mức 12 và 71 nm.

Nhóm nghiên cứu K. Tadanaga [73] cũng sử dụng phương pháp sol-gel nhằm tổng hợp hạt sol nano silica đơn phân tán có nồng độ cao. Cụ thể, các tác giả đã sử dụng TEOS hòa tan trong etanol và dung dịch thứ hai chứa  $\text{NH}_3$  và nước. Hai dung dịch này được trộn lại với nhau và thu được dung dịch sol, sau đó khuấy 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch này sau đó được cô đặc bằng máy cô quay ở  $55^\circ\text{C}$ .

Trong khi đó, Kim và cộng sự [74] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia điện ly đối với hệ sol silica. Trong nghiên cứu này, hệ sol silica được tổng hợp bằng phản ứng giữa TEOS và  $\text{NH}_3$  cùng với sự có mặt của các chất điện ly chẳng hạn như  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  và  $\text{CsI}$ . Các tác giả đưa ra kết luận ảnh hưởng chủ yếu của các chất này đối với kích thước hạt sol hình thành là do sự thay đổi điện tích của hạt sol cũng như sự phát triển hạt thông qua quá trình kết tụ. Dưới giá trị nồng độ chất điện ly tối ưu mà tại đó hạt có giá trị thế zeta lớn nhất và kích thước hạt nhỏ nhất thì điện tích hạt tăng dần theo nồng độ chất điện ly, kích thước hạt giảm dần. Tuy nhiên, nếu nồng độ chất điện ly đạt đến một giá trị xác định thì kích thước hạt sol tạo thành tăng dần theo nồng độ chất

điện ly do tác động nén lớp điện kép của các chất điện ly hấp phụ trên hạt sol, dẫn đến kết tụ làm tăng kích thước hạt.

Với sol titania, tiền chất tetra n-butyl orthotitanate được thủy phân trong hỗn hợp dung môi bao gồm acetylacetonate, một chất hoạt động bề mặt (điển hình là triton X-100), ethanol. Hệ dung môi được điều chỉnh pH về môi trường axit bằng  $\text{HNO}_3$  0,1M. Quá trình thủy phân được thực hiện ở nhiệt độ thường, có khuấy mạnh trong khoảng thời gian từ 12 – 36 giờ. Sau quá trình thủy phân, lọc và rửa sol trong môi trường axit nhẹ để thu được sol titania. Kích thước hạt sol có thể được điều chỉnh bằng tỷ lệ các chất trong dung môi thủy phân và độ pH trong suốt quá trình thủy phân. Việc sử dụng tỷ lệ lớn hơn chất hoạt động bề mặt dạng không ion và trong môi trường axit nhẹ sẽ làm kéo dài thời gian thủy phân tiền chất chứa titan thành sol  $\text{TiO}_2$  nhưng hạt sol thu được nhỏ hơn và có kích thước đồng đều hơn.

#### **1.4. Các phương pháp định hình xúc tác quang hóa trên cơ sở $\text{TiO}_2$**

Để tăng khả năng ứng dụng thực tế, việc nghiên cứu định hình xúc tác là rất cần thiết. Xúc tác đã được định hình thường được sử dụng một cách thuận tiện trong các thiết bị phản ứng dạng dòng liên tục, với lớp xúc tác cố định. Việc sử dụng xúc tác định hình sẽ giúp quá trình thu hồi sau ứng dụng trở nên dễ dàng hơn dẫn đến giảm chi phí sản xuất, giảm thiểu việc tổn thất xúc tác, đồng thời hạn chế sự ô nhiễm môi trường do sự thất thoát xúc tác, đặc biệt trong trường hợp các tiểu phân thất thoát có kích thước nano.

Đối với phần lớn các quá trình hoá học, xúc tác dị thể thường được định hình dưới dạng viên hình trụ, viên cầu, viên hình móng ngựa, dạng lưới, ... và được sử dụng trong các thiết bị phản ứng dạng dòng liên tục kiểu truyền thống. Với quá trình xúc tác quang hoá, do có đặc thù là sử dụng ánh sáng như một nguồn cung cấp năng lượng mà ở đó, sự truyền qua của ánh sáng đóng vai trò rất quan trọng nên cả xúc tác và thiết bị cần được thiết kế một cách khá đặc thù. Tuy nhiên, cho đến nay, phần lớn các công trình chỉ khảo sát hoạt tính xúc tác quang hoá trong hệ thiết bị phản ứng pha lỏng với xúc tác huyền phù. Một số ít công trình nghiên cứu quá trình phản ứng quang hoá trong hệ thiết bị liên

tục, với xúc tác đã được định hình. Các dạng xúc tác quang hoá dị thể đã được thiết kế, cho đến nay bao gồm:

- Màng mỏng phủ lên bề mặt thép không gỉ bằng phương pháp điện hoá;
- Màng mỏng phủ lên bề mặt phía trong của ống phản ứng;
- Màng mỏng phủ lên trên bề mặt của viên chất nền bằng sỏi;
- Màng mỏng phủ trên chất nền là giấy.

Thu-Hoai Bui và cộng sự [75] đã nghiên cứu quá trình quang phân hủy chất màu đen hoạt tính 5 (Remazol Black B) dưới ánh sáng UV và ánh sáng mặt trời trong hệ thiết bị gián đoạn và hệ thiết bị liên tục với xúc tác  $\text{TiO}_2$  huyền phù và hệ liên tục với xúc tác  $\text{TiO}_2$  phủ trên giấy. Kết quả cho thấy, đối với hệ thiết bị liên tục, xúc tác huyền phù (0,5 g $\text{TiO}_2$ /lít), khả năng khử màu đạt 99% sau 2h15' trong khi đối với hệ liên tục, xúc tác phủ trên giấy (10 g $\text{TiO}_2$ /m<sup>2</sup>), khả năng khử màu chỉ đạt 57% sau 3 giờ dưới bức xạ mặt trời. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu còn cho thấy khả năng chuyển hóa cacbon hữu cơ tổng cao của hệ thiết bị liên tục với xúc tác huyền phù. Các kết quả này, ngoài việc khẳng định hoạt tính quang hóa cao của  $\text{TiO}_2$  còn mở ra hướng ứng dụng khả quan của hệ thiết bị làm việc liên tục, sử dụng xúc tác dạng cố định (không phải huyền phù trong dung dịch). Tất nhiên, để đạt được hiệu quả chuyển hóa cao tương đương trường hợp sử dụng xúc tác huyền phù trong hệ liên tục còn cần phải đầu tư nghiên cứu thêm.

Với mục đích phát triển thử nghiệm một quá trình xúc tác quang hoá đơn giản, dễ áp dụng, sử dụng các nguyên vật liệu sẵn có, đề tài luận án dự kiến sẽ chế tạo xúc tác dạng viên (hình cầu, hình trụ hoặc dạng tấm) và thiết kế một hệ thiết bị phản ứng thích hợp để phát huy tối đa hoạt tính xúc tác. Vì vậy, chúng tôi chỉ tập trung vào việc tổng quan một số phương pháp tạo hạt có liên quan trực tiếp đến định hướng nghiên cứu của đề tài.

### *Phương pháp ép đùn*

Ép đùn là phương pháp phổ biến nhất được sử dụng để tạo hình xúc tác. Nguyên lý của phương pháp này là sử dụng lực để đẩy bột nhão của xúc tác qua một chiếc khuôn để định hình xúc tác. Các loại máy ép đùn thông dụng bao gồm:

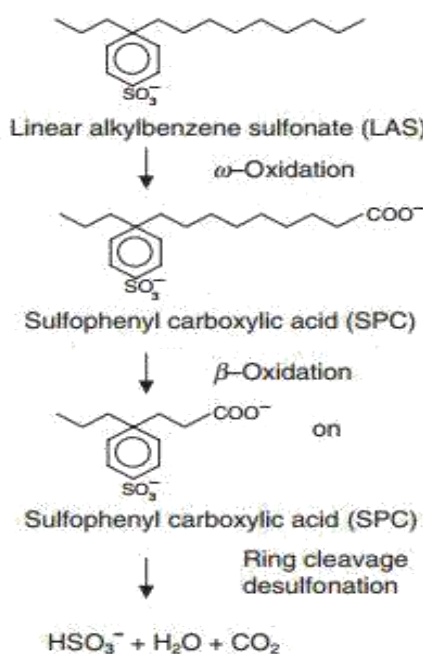
- *Máy đùn ép trục vít*: sử dụng trục vít để đẩy nguyên liệu tới khuôn tạo hình cho sản phẩm. Có thể dùng máy đùn ép một trục, hai trục hay nhiều trục vít để tăng lực ép và năng suất của máy. Ưu điểm của máy đùn ép trục vít là máy có thể làm việc liên tục, có thể điều chỉnh thành phần nguyên liệu trong khi làm việc và có thể sử dụng làm máy nghiền trộn nguyên liệu. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là dễ sinh nhiệt do ma sát tạo ra giữa trục vít, nguyên liệu và vỏ máy dẫn đến gây nóng cục bộ, có thể làm kẹt máy. Ngoài ra, tỷ lệ tổn thất nguyên liệu trong phương pháp này khá cao do nguyên liệu bị dính vào trục vít.
- *Máy ép đùn piston*: Nguyên lý của phương pháp giống như hoạt động của chiếc xy lanh và piston. Ưu điểm của máy đùn piston là lực ép mạnh, độ ẩm nguyên liệu có thể thấp, không tổn nguyên liệu bám vào trục như máy ép đùn trục vít, ít tạo ra ma sát. Tuy nhiên, phải trộn thật kỹ nguyên liệu bên ngoài bằng máy trộn trước khi ép.

### *Phương pháp gel hóa dị thể*

Trong phương pháp này, nguyên liệu ở dạng huyền phù được phân tán trong một hệ keo. Sau đó, hệ keo này sẽ được nhỏ từ từ vào dung dịch  $\text{CaCl}_2$  để tạo hạt. Chất keo có tác dụng kết dính các thành phần nguyên liệu dạng bột với nhau trong giọt chất lỏng. Ưu điểm của phương pháp này là hạt tạo ra có kích thước đồng đều, thành phần của các hạt phụ thuộc vào việc phân tán nguyên liệu trong hệ keo. Nhược điểm của phương pháp là phải xử lý sau tạo hạt để loại bỏ chất kết dính và độ bền cơ học của hạt thường kém hơn so với phương pháp ép đùn.

## 1.5. Xử lý nước thải của quá trình sản xuất bột giặt

Cũng như khắp nơi trên thế giới, tại Việt Nam, thị trường sản phẩm tẩy rửa nói chung và bột giặt nói riêng đang ngày một phát triển, đa dạng và phong phú. Đi kèm với kết quả đó là một lượng lớn nước thải chứa các chất hoạt động bề mặt, chất tẩy trắng, các chất tăng bọt, ... từ các nhà máy sản xuất bột giặt đang được thải ra môi trường. Trong các thành phần trên thì chất hoạt động bề mặt là đáng quan tâm hơn cả. Hiện nay LAS (Linear alkyl benzene sulphonate – hình 1.6) được biết đến như một họ chất anion hoạt động bề mặt ứng dụng rộng rãi trong công nghệ sản xuất bột giặt bởi giá thành thấp, tính linh hoạt và ổn định trong thời gian dài.



**Hình 1.6: Con đường phân hủy sinh học của LAS**

LAS là một chất rắn ở nhiệt độ thường với điểm nóng chảy khoảng  $198,5^\circ\text{C}$ . Điểm sôi của LAS không được xác định bởi thực nghiệm do sự phân hủy bắt đầu ở  $444^\circ\text{C}$ . LAS có áp suất hơi thấp (theo tính toán là  $3-5 \times 10^{-13}$  Pa). LAS tan trong nước với nồng độ mixen tới hạn là  $0,1$  g/L và tạo thành dung dịch trong suốt với nước ở nồng độ lên đến  $250$  g/L. LAS có khả năng phân hủy sinh học rất tốt, có thể phân hủy lên đến

99%. Tuy nhiên, chỉ có 77 – 82% LAS được loại bỏ ra khỏi nước thải bằng phương pháp xử lý sinh hóa. Các sản phẩm trung gian ban đầu của quá trình phân hủy LAS là sulfophenyl carboxylat (SPCs) và có thể phân hủy xa hơn nữa để tạo thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  và nước. Tuy nhiên, quá trình phân hủy sâu hơn bởi sulfophenylcarboxylat là rất khó khăn. SPCs rất bền. SPCs có thể được tìm thấy trong nước thải và nước mặt ở những khu vực chúng phân tán. Điều này gây ra những tác động xấu đối với môi trường.

Sự có mặt của LAS trong nhiều chất tẩy rửa gia dụng làm tăng khả năng tiếp xúc khác nhau của người tiêu dùng với họ chất này bao gồm tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp qua da, qua hô hấp, qua ăn uống, ... Việc tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp qua da cũng như do hít thở và ăn uống ước tính là 34,6 mg/kg trọng lượng cơ thể/ngày. LAS nguyên chất gây kích ứng da và mắt. Khả năng gây kích ứng da của dung dịch LAS phụ thuộc vào nồng độ LAS trong dung dịch. Thông thường, LAS được thải ra môi trường ở nồng độ nhỏ nên không gây các tác động kích ứng da và khó chịu cho mắt khi tiếp xúc. Tuy nhiên, nó lại có những tác động đáng kể đến đời sống vi sinh vật và sức khỏe con người trong một thời gian dài tiếp xúc. Đối với con người, LAS có thể gây ra các hiệu ứng phát triển bất thường hoặc dị tật ở thai nhi, tác động đến thận, gây biến đổi các thông số hóa sinh, gây tiêu chảy, ... Chính vì vậy, việc nghiên cứu loại bỏ LAS cũng như SPC ra khỏi thành phần nước thải đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới.

Hosseini và Borghei [76] đã nghiên cứu phương pháp vi sinh, sử dụng bùn hoạt tính, để loại bỏ LAS ra khỏi nước thải công nghiệp. Kết quả cho thấy, 80% các chất tẩy rửa bị phân hủy bởi quá trình này.

Evrin Yüksel và cộng sự [77] đã sử dụng phương pháp keo tụ điện hóa trong sự có mặt của  $\text{H}_2\text{O}_2$  để loại bỏ các chất hoạt động bề mặt có trong nước thải công nghiệp tẩy rửa. Trong công trình này, nhóm tác giả đã lựa chọn Fe làm vật liệu cho điện cực anot, đồng thời khảo sát sự ảnh hưởng của pH, nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mật độ dòng, thời gian điện phân, ... đến hiệu quả xử lý. Kết quả cho thấy, tại pH = 5, thời gian điện phân 10 phút, mật độ dòng 50 mA/cm<sup>2</sup>, nồng độ NaCl 1,5 g/l, phương pháp này cho phép loại bỏ 86,1% các chất hoạt động bề mặt ra khỏi nước thải ô nhiễm.



Một phương pháp khác cũng được Hassan và các cộng sự [78] nghiên cứu đó là dựa vào quá trình oxy hóa nâng cao của hệ fenton để loại bỏ LAS ra khỏi nước thải. Để đánh giá khả năng xử lý của phản ứng fenton người ta tiến hành khảo sát nồng độ của LAS tại các giá trị  $0,1 \times 10^{-3}$  mol/lít,  $0,25 \times 10^{-3}$  mol/lít và  $0,5 \times 10^{-3}$  mol/lít. Các thực nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ  $30^{\circ}\text{C}$ , khuấy 125 vòng/phút, thời gian phản ứng kéo dài 90 phút, pH ban đầu duy trì bằng 3. Tương ứng với ba giá trị nồng độ của LAS, phần trăm TOC (total organic cacbon) bị loại bỏ tương ứng là 82%, 64% và 49%. Kết quả này cho thấy, khi nồng độ LAS càng thấp thì hiệu quả loại bỏ TOC càng cao. Nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, khi thêm natri benzoat, gốc  $\text{HO}^*$  sẽ bị ức chế và làm chậm quá trình oxy hóa.

Một cách tiếp cận khác trong việc loại bỏ LAS, đó là sử dụng những vật liệu có diện tích bề mặt lớn, có khả năng hấp phụ LAS trong nước thải. Silvio và cộng sự [79] đã nghiên cứu sử dụng vật liệu zeolit biến tính bằng CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) để hấp phụ LAS. Kết quả cho thấy, zeolit thông thường không hấp phụ hiệu quả LAS, trong khi đó zeolit biến tính bằng CTAB (ký hiệu ZMS), hấp phụ tốt LAS và có khả năng hấp phụ tối đa đạt 30,7 mg/g.

Tác giả Mehrvar và các cộng sự [80] đã sử dụng xúc tác quang hóa để phân hủy LAS trong nước thải ô nhiễm. Trong nghiên cứu này Degussa P25  $\text{TiO}_2$  và Hombiak UV 100  $\text{TiO}_2$  đã được lựa chọn nghiên cứu. Đối với dung dịch LAS nồng độ 100 g/l, lượng Degussa P25  $\text{TiO}_2$  cần sử dụng là 0,4 g/l, còn đối với Hombiak UV 100  $\text{TiO}_2$  là 0,2 g/l. Kết quả cho thấy hoạt tính quang hóa của Degussa P25  $\text{TiO}_2$  cao hơn so với Hombiak UV 100  $\text{TiO}_2$ . Đồng thời, nghiên cứu này cũng đã khảo sát việc kết hợp cả hai loại xúc tác trên cũng như sử dụng Degussa P25  $\text{TiO}_2$  với 600 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  cùng với ánh sáng tử ngoại có bước sóng 254 nm hoặc 365 nm để xử lý LAS trong nước thải. Tuy nhiên, hiệu quả của các phương pháp kết hợp này không cao.

Năm 2010, Yeyen Maryani và các cộng sự [81] đã nghiên cứu sử dụng hệ xúc tác quang hóa  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  để phân hủy LAS và ABS trong nước thải.  $\text{TiO}_2$  được đưa lên bề mặt  $\text{SiO}_2$  bằng phương pháp nhúng. Các thiết bị phản ứng sử dụng hệ thống đèn thủy

ngân 125W (300 – 400 nm) hoạt động trong 5h tại pH = 5. Nghiên cứu này chỉ ra rằng 84,98% LAS bị phân hủy bởi Degussa P25 TiO<sub>2</sub> (100% TiO<sub>2</sub>), trong khi đó hệ TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> loại bỏ được 65,45% trong khi chỉ sử dụng 1,6% TiO<sub>2</sub>. Nghiên cứu này đã đưa lại những tín hiệu khả quan trong việc sử dụng vật liệu xúc tác quang hóa nói chung và TiO<sub>2</sub> nói riêng trong việc loại bỏ LAS ra khỏi nước thải ô nhiễm

## **1.6. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC**

### **1.6.1. Các nghiên cứu liên quan đến xúc tác quang hoá TiO<sub>2</sub>**

Ở Việt Nam, TiO<sub>2</sub> cũng đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học, rất nhiều công trình nghiên cứu liên quan đến vật liệu TiO<sub>2</sub> đã được công bố. Tuy nhiên, những công trình liên quan trực tiếp đến hướng nghiên cứu của Luận án thì không nhiều. Các nghiên cứu trong thời gian gần đây hướng đến mục tiêu tìm ra giải pháp nâng cao hiệu quả quang xúc tác, trong đó hai vấn đề mấu chốt phải giải quyết là tìm cách hạn chế quá trình tái kết hợp của cặp e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> và tìm cách mở rộng miền hoạt động quang của TiO<sub>2</sub> từ miền ánh sáng tử ngoại sang miền ánh sáng khả kiến. Các đơn vị nghiên cứu trong nước như Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Trường Đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh... đã nghiên cứu chế tạo các dạng vật liệu nano TiO<sub>2</sub>, nâng cao hiệu quả quang xúc tác thông qua kỹ thuật cấy ghép, pha tạp các kim loại, oxit kim loại, các phi kim, chất nhạy sáng... Các xúc tác sau đó được đánh giá hoạt tính trên các phản ứng phân hủy các chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm hoạt tính, hợp chất gốc phenol..

Cụ thể, tác giả Đồng Kim Loan [82] sử dụng phương pháp sol-gel trong môi trường nước – dung môi hữu cơ để chế tạo màng TiO<sub>2</sub> có tỷ lệ anatase cao, kích thước hạt cỡ nanomet, mang trên các hạt laterit biến tính. Vật liệu này đã được ứng dụng vào việc xử lý chất màu khó phân hủy trong nước thải nhuộm của nhà máy dệt len mùa đông và trong nước rỉ rác từ bãi rác Nam Sơn cho kết quả tốt, đồng thời xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng.

Tác giả Nguyễn Việt Cường [83] đã chế tạo thành công chất xúc tác quang hóa N- TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel, kết quả cho thấy xúc tác có khả năng xử lý hiệu

quả phenol đến 90%. Các nhóm nghiên cứu khác nhau đã thử nghiệm pha tạp kim loại chuyển tiếp như Fe, N [84, 85], Co [84, 86], Ni hay biến tính bởi Y, Nd, W, Cr. Các kết quả thu được chứng tỏ rằng vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp hoặc biến tính đều cho bề hấp thụ dịch về vùng khả kiến, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong vùng này tăng. Ngoài ra, các nhóm nghiên cứu này cũng chỉ ra các điều kiện chế tạo phù hợp để thu được vật liệu nền TiO<sub>2</sub> có kích thước hạt đồng đều và có kích thước cỡ nanomet. Các vật liệu thu được đều cho hiệu quả tốt trong quang xúc tác phân hủy một số chất hữu cơ như xanh metylen (MB)

Nhóm tác giả Vũ Anh Tuấn [87, 88] và các cộng sự đã tổng hợp, đặc trưng các tính chất quang hóa của TiO<sub>2</sub> có cấu trúc nano bằng các phương pháp khác nhau, đồng thời biến tính bằng cách đưa thêm các kim loại chuyển tiếp vào hệ xúc tác, kết quả cho thấy, xúc tác sau khi biến tính có hoạt tính quang hóa cao hơn hẳn so với xúc tác TiO<sub>2</sub> chưa biến tính.

Nguyễn Thị Huệ [89] nghiên cứu xử lý ô nhiễm không khí bằng vật liệu sơn nano TiO<sub>2</sub>/apatit, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và TiO<sub>2</sub>/bông thạch anh, ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường. Trong nghiên cứu của tác giả này, hầu hết các chất độc hữu cơ đều có thể bị oxy hóa thành sản phẩm cuối cùng là khí cacbonic và nước.

Lê Minh Thắng và cộng sự [90] cũng đã nghiên cứu tổng hợp TiO<sub>2</sub> mao quản trung bình cũng như mang TiO<sub>2</sub> anatas lên chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để xử lý các hợp chất kim loại nặng và Cr(VI) trong nước thải. Xúc tác TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có hoạt tính quang hóa khi chiếu tia UV, có thể xử lý trên 87% Cr (VI) trong nước thải. Nguyễn Văn Dũng và cộng sự [91] đã áp dụng quá trình thủy phân trong điều kiện vi sóng để điều chế bột TiO<sub>2</sub> có kích thước nano, có hoạt tính quang hoá cao từ nguyên liệu ban đầu là tinh quặng ilmenit Việt Nam. Kết quả nghiên cứu cho thấy, quá trình quang hoá xúc tác sử dụng titan dioxit điều chế từ ilmenit có khả năng xử lý hiệu quả mẫu nước thải tổng hợp chứa azo không phân hủy sinh học: với thời gian quang hóa khoảng 80 phút, quá trình có khả năng xử lý gần như hoàn toàn độ màu, 70% COD và 20% TOC cùng với việc giảm độc tính và phát triển khả năng xử lý sinh học của nước thải đến mức thích hợp để có thể xử lý tiếp tục

bằng các phương pháp xử lý sinh học. Tuy nhiên, các vật liệu này có nhược điểm là chỉ có hiệu quả quang hóa trong vùng tử ngoại và xúc tác được tổng hợp dưới dạng bột gây khó khăn cho việc ứng dụng vào thực tế vì tốn chi phí cao cho hệ thống lọc xúc tác.

Liên quan trực tiếp đến hướng nghiên cứu của Luận án, tác giả Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Đình Lâm, Nguyễn Thị Thu Trang và cộng sự đã có nhiều thành công trong nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbon nano và bắt đầu chú trọng đến việc ứng dụng vật liệu ống cacbon nano và sợi cacbon nano [92-94] trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ nhờ vào các đặc tính ưu việt của nó như khả năng dẫn điện rất tốt, đường kính có kích thước nano, độ hấp phụ cao và độ đen tuyệt đối. Các tác giả trên cũng đã chế tạo thành công xúc tác quang hóa micro nano composit trên cơ sở titan dioxit – nano cacbon mang trên vật liệu có cấu trúc để ứng dụng cho quá trình xử lý chất thải hữu cơ trong nước. Cụ thể, xúc tác  $\text{TiO}_2\text{TM}/\text{TiO}_2$  sol-gel/CNT dạng bột, được tổng hợp từ  $\text{TiO}_2$  thương mại ( $\text{TiO}_2\text{TM}$ ),  $\text{TiO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp sol-gel( $\text{TiO}_2$  sol-gel) và CNT có hoạt tính cao hơn hẳn các xúc tác  $\text{TiO}_2$  sol-gel/CNT (bột) và xúc tác  $\text{TiO}_2$  thương mại mà giá thành lại giảm đáng kể nhờ việc tận dụng hoạt tính cao của pha anatas  $\text{TiO}_2$  thương mại có trong thành phần xúc tác..

Mặc dù vậy, các kết quả nghiên cứu trên đây chủ yếu mang tính chất nghiên cứu cơ bản hoặc thăm dò ứng dụng. Để có thể hướng tới ứng dụng xúc tác quang hoá trong việc xử lý triệt để nước thải chứa hợp chất hữu cơ khó phân huỷ, còn cần phải đầu tư nghiên cứu một cách sâu, rộng và hệ thống cả về khía cạnh thiết kế chất xúc tác cũng như các điều kiện công nghệ xử lý nước thải.

### **1.6.2. Nguồn năng lượng mặt trời ở Việt Nam**

Xét về khía cạnh tiêu thụ năng lượng, các quá trình sử dụng bức xạ mặt trời luôn được xem là các quá trình có chi phí năng lượng thấp, đặc biệt là đối với các quốc gia thuộc khí hậu nhiệt đới như Việt Nam.

Thật vậy, bức xạ mặt trời là một nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng tại Việt Nam. Trung bình, tổng bức xạ năng lượng mặt trời ở Việt Nam vào khoảng 5  $\text{kW}/\text{h}/\text{m}^2/\text{ngày}$  ở các tỉnh miền Trung và miền Nam, và vào khoảng 4  $\text{kW}/\text{h}/\text{m}^2/\text{ngày}$  ở

các tỉnh miền Bắc. Từ dưới vĩ tuyến 17, bức xạ mặt trời không chỉ nhiều mà còn rất ổn định trong suốt thời gian của năm, giảm khoảng 20% từ mùa khô sang mùa mưa. Số giờ nắng trong năm ở miền Bắc vào khoảng 1500 – 1700 giờ trong khi ở miền Trung và miền Nam Việt Nam, con số này vào khoảng 2000 – 2600 giờ mỗi năm.

### **1.7. KẾT LUẬN RÚT RA TỪ TỔNG QUAN TÀI LIỆU**

Trên cơ sở phân tích tổng quan tài liệu có thể rút ra kết luận như sau:

- Vật liệu  $\text{TiO}_2$  có thể kết hợp với CNTs nhằm tận dụng các tính chất ưu việt của CNTs như độ đen tuyệt đối, tính dẫn điện cao, khả năng lưu giữ electron tốt. Đồng thời sự có mặt của CNTs trong tổ hợp  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  sẽ giúp electron quang sinh dễ dàng di chuyển vào nhân ống nano carbon. Quá trình thu nhận và lưu giữ electron quang sinh từ  $\text{TiO}_2$  trong quá trình quang xúc tác sẽ được tăng cường, dẫn đến lỗ trống quang sinh được tồn tại độc lập, tự do di chuyển ra bề mặt, khi đó toàn bộ bề mặt  $\text{TiO}_2$  được dành cho quá trình oxy hóa, tạo ra các vùng oxy hoá – khử riêng biệt;
- Các nghiên cứu về xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  phần lớn tập trung vào nguồn  $\text{TiO}_2$  thương mại hoặc hạt  $\text{TiO}_2$  nano. Trong khi đó, vật liệu ống nano  $\text{TiO}_2$  đang ngày càng thể hiện những ưu điểm vượt trội so với các dạng  $\text{TiO}_2$  nêu trên nhờ cấu trúc rỗng của nó. Cấu trúc ống nano  $\text{TiO}_2$  tạo điều kiện thuận lợi cho sự vận chuyển electron quang sinh, lỗ trống quang sinh hoặc các ion thuận lợi không chỉ trong lỗ trống mà còn theo thành ống nên thời gian chuyển vận nhanh hơn, ít bị giữ lại trong khi di chuyển, góp phần hạn chế khả năng tái kết hợp của điện tử quang sinh là lỗ trống quang sinh. Ngoài ra, cấu trúc lỗ rỗng của vật liệu còn giúp tăng cường khả năng lọc xúc tác cũng như khuếch tán các ion ở bề mặt giao tiếp chất bán dẫn;
- $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, phương pháp này thường sử dụng nguyên liệu là các alkoxit titan có giá thành cao, cộng thêm các điều kiện khắc khe trong xử lý nhiệt khi có mặt của cacbon để tạo

pha tinh thể hoạt tính anatas. Điều này dẫn đến các xúc tác tổng hợp được theo phương pháp này thường có giá thành rất cao, khó triển khai vào thực tế;

- $\text{TiO}_2$  có thể được mang trên các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn để phân tán pha hoạt tính. Các chất mang có thể là trơ hoặc có thể có hiệu ứng hiệp trợ với pha hoạt tính, rất nhiều chất mang đã được lựa chọn để làm chất mang cho pha hoạt tính  $\text{TiO}_2$ , chẳng hạn như silica, nhôm oxit, kẽm oxit, các viên thủy tinh, ... Đặc biệt, sự kết hợp giữa  $\text{TiO}_2$  và vật liệu trên cơ sở nano ZnO có khả năng tạo ra một loại xúc tác nano composit có hoạt tính cao, hoạt động ổn định trong vùng ánh sáng khả kiến;
- Các nghiên cứu về xúc tác  $\text{TiO}_2$  chủ yếu được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm, khảo sát trên hệ phản ứng gián đoạn. Xúc tác được tổng hợp dưới dạng bột nên khó khăn trong việc lọc, thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Đây là một trở ngại lớn khi áp dụng vào các hệ thống xử lý chất thải theo nguyên lý liên tục ở thực tế;
- Các hệ thống phản ứng quang hoá theo nguyên lý liên tục đòi hỏi chất xúc tác không những tiếp xúc tốt với các tác chất mà còn phải tiếp xúc với ánh sáng theo cường độ cao nhất. Vì vậy, ngoài xúc tác quang hoá dạng bột, dạng hạt cần nghiên cứu một dạng xúc tác quang hoá đặc thù, có liên kết tốt với hệ thống phản ứng và đáp ứng được các yêu cầu trên;
- Sử dụng ánh sáng mặt trời làm tác nhân quang hoá góp phần tiết kiệm năng lượng nhưng đòi hỏi phải được nghiên cứu một cách hệ thống vì đó là nguồn ánh sáng không ổn định theo thời gian, địa điểm và thời tiết.

Với những lý do trên, ý tưởng của đề tài luận án là hướng tới việc nghiên cứu phát triển các chất xúc tác quang hóa trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  nano có hoạt tính cao, được điều chế đơn giản từ các nguồn nguyên liệu sẵn có, xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm, có khả năng áp dụng linh hoạt trên các hệ phản ứng gián đoạn và liên tục. Cụ thể:

- Điều chế ống  $\text{TiO}_2$  nano từ các nguồn nguyên liệu khác nhau trong đó có  $\text{TiO}_2$  thương mại, sẵn có trên thị trường, bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản;

- Kết hợp ống  $\text{TiO}_2$  nano với vật liệu có hoạt tính quang hoá trong vùng ánh sáng khả kiến trên cơ sở ống nano carbon (CNTs), ZnO,  $\text{SiO}_2$ ;
- Tổng hợp sol  $\text{TiO}_2$  và đưa lên bề mặt vật liệu thuỷ tinh bằng phương pháp nhúng phủ, sử dụng chất kết dính sol  $\text{SiO}_2$
- Đánh giá hoạt tính quang oxi hoá của xúc tác bằng cách sử dụng chất phản ứng giả lập (model) là xanh metylen;
- Thiết kế chế tạo hệ thiết bị làm việc theo chế độ dòng liên tục, sử dụng ánh sáng mặt trời.

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC

#### 2.1.1. Tổng hợp vật liệu ống nano TiO<sub>2</sub>

##### 2.1.1.1. Tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> nano bằng phương pháp hai bước

Thực nghiệm tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> gồm hai bước: (1) tổng hợp hạt TiO<sub>2</sub> nano từ các tiền chất khác nhau, sau đó, (2) tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> từ hạt TiO<sub>2</sub> nano bằng phương pháp thủy nhiệt.

Ví dụ điển hình về tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> đi từ các nguồn nguyên liệu khác nhau được mô tả dưới đây.

##### a. Sử dụng tiền chất $Ti(O-C_3H_7)_4$

- Bước 1: Tổng hợp hạt TiO<sub>2</sub> nano từ  $Ti(OC_3H_7)_4$  (97%, Sigma-Aldric) bằng phương pháp sol-gel theo trình tự sau đây: Lần lượt cho 40,3 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và 1,3 g HNO<sub>3</sub> đặc (Trung Quốc -65%) vào cốc thủy tinh 200ml, đậy kín để hạn chế quá trình bay hơi dung môi, khuấy đều hỗn hợp trong 5 phút. Sau đó, 35,6 g  $Ti(OC_3H_7)_4$  được thêm nhanh vào hỗn hợp. Khuấy hỗn hợp trong cốc kín trong 20 phút rồi cho bay hơi dung môi trong một khoảng thời gian thích hợp nhằm tạo điều kiện cho phản ứng gel hóa. Mẫu sau khi gel hóa được già hóa trong không khí ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, sấy mẫu ở 80°C và nung ở 450°C trong 3h. Sản phẩm hạt nano sau nung có màu trắng, xốp, được nghiền mịn, dùng làm nguyên liệu cho bước tổng hợp thứ 2;
- Bước 2: Tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> từ hạt TiO<sub>2</sub> nano bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, 0,6g hạt TiO<sub>2</sub> nano và 80ml dung dịch NaOH 10M (99%, Trung Quốc) lần lượt được cho vào bình teflon. Tiến hành khuấy và gia nhiệt hỗn hợp đến 130°C, giữ nhiệt độ hỗn hợp trong 3h. Kết thúc phản ứng, làm nguội lọ teflon về nhiệt độ phòng. Chất rắn được lấy ra và rửa gạn nhiều lần bằng nước cất đến pH bằng 7. Tiến hành quá trình trao đổi ion bằng cách ngâm chất rắn trong dung dịch axit HCl loãng (36,5%- Trung Quốc), nồng độ 0,1M trong 1h. Sau đó, rửa lại chất



rắn nhiều lần bằng nước cất về môi trường trung tính. Lọc và sấy khô sản phẩm ở 80°C trong 5h, nung ở 400°C trong 2h.

*a. Sử dụng tiền chất  $Ti(O-C_4H_9)_4$*

- Bước 1: Tổng hợp hạt  $TiO_2$  nano từ tiền chất  $Ti(OC_4H_9)_4$  (97%, Sigmaldrich) Cụ thể, chuẩn bị dung dịch A bằng cách lấy 43,25g  $C_2H_5OH$ , thêm vào 3,3 ml HCl đặc (36,5%, Trung Quốc) và 2,25g nước cất, đậy kín, khuấy đều trong 30 phút. Chuẩn bị dung dịch B chứa 43g  $C_2H_5OH$  (99,6%, Trung Quốc) đổ nhanh 42,5g tiền chất  $Ti(OC_4H_9)_4$ , đậy kín và khuấy đều trong 30 phút. Sau đó, dung dịch A được cho nhanh vào dung dịch B, đậy kín và khuấy tiếp trong 20 phút. Gel được tạo thành bằng cách cho bay hơi dung môi. Tiến hành già hóa gel ở nhiệt độ phòng kết hợp khuấy mạnh. Sau khi già hóa sấy mẫu ở 80°C trong 2h rồi nung ở 450°C trong 3h, tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút. Sản phẩm sau nung có màu trắng, xốp, được nghiền mịn dùng làm nguyên liệu cho bước tổng hợp thứ 2;
- Bước 2: Tổng hợp ống nano  $TiO_2$  từ hạt  $TiO_2$  nano bằng phương pháp thủy nhiệt theo qui trình như đã được mô tả trong mục trên.

*b. Sử dụng tiền chất  $TiCl_4$*

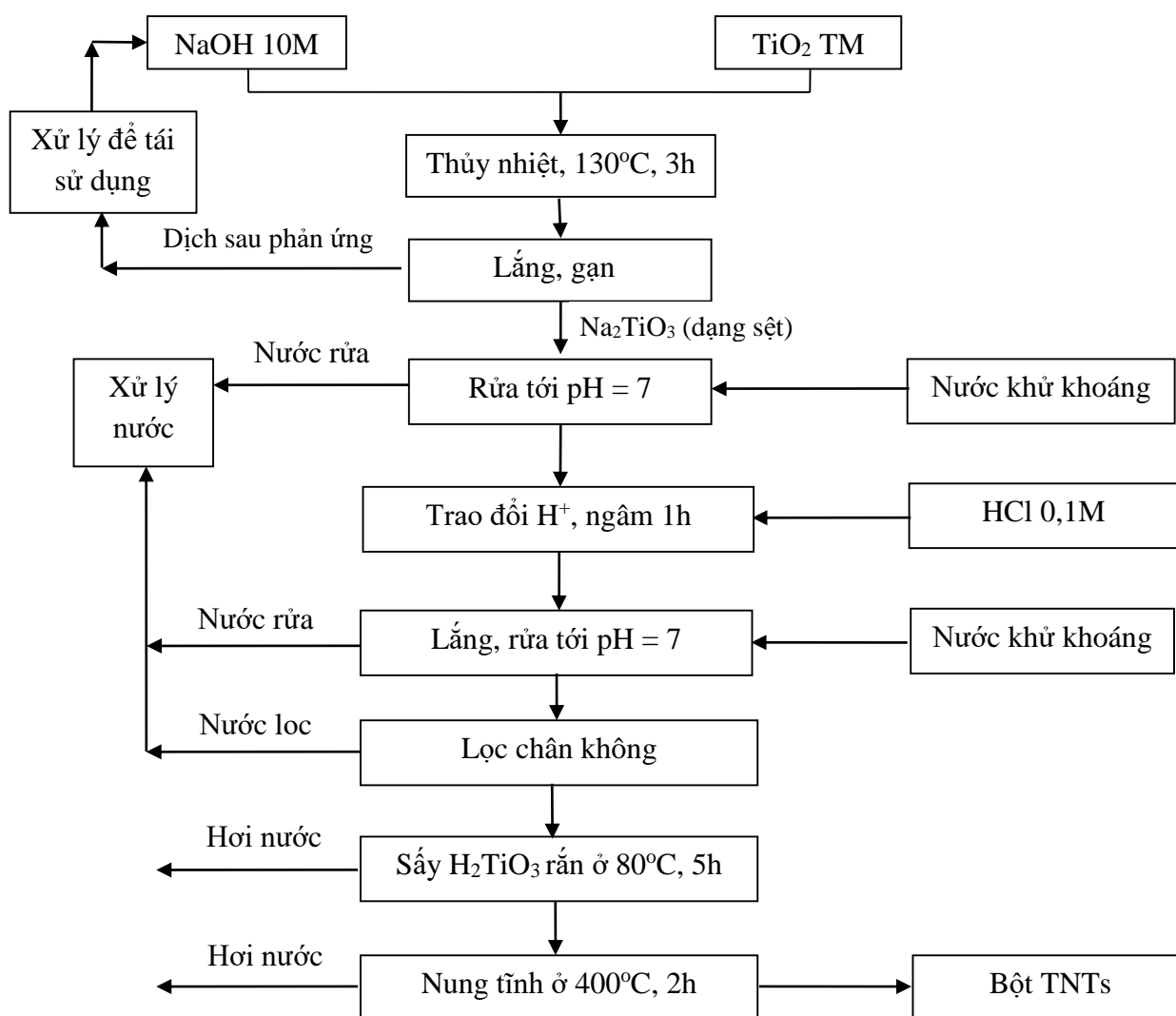
- Bước 1: Tổng hợp hạt  $TiO_2$  nano từ tiền chất  $TiCl_4$  (99%, Trung Quốc). Cụ thể, 500ml nước được làm lạnh về 0°C bằng hỗn hợp đá muối.  $TiCl_4$  được nhỏ từ từ vào nước lạnh trong điều kiện khuấy mạnh cho đến khi thu được sol trong suốt màu vàng nhạt (tương ứng với nồng độ  $[Ti^{4+}]$  đạt 0,7M). Tiến hành thủy phân sol ở 80°C trong 3h trong môi trường  $NH_3$ . Kết tủa thu được được rửa nhiều lần với nước bằng phương pháp li tâm, đảm bảo loại hết ion  $Cl^-$ , rồi sấy ở 80°C trong 3h và nung ở 450°C trong 2h;
- Bước 2: Tổng hợp ống nano  $TiO_2$  từ hạt  $TiO_2$  nano bằng phương pháp thủy nhiệt theo qui trình như đã được mô tả trong mục trên.

### **2.1.1.2. Tổng hợp ống $TiO_2$ nano bằng phương pháp một bước**

Một ví dụ điển hình về tổng hợp ống nano  $TiO_2$  bằng phương pháp tổng hợp một bước, sử dụng hạt  $TiO_2$  thương mại sẽ được mô tả dưới đây.

Trước tiên, cho 0,6g bột  $\text{TiO}_2$  thương mại và 80ml dung dịch  $\text{NaOH}$  10M (99%, Trung Quốc) vào bình teflon, dung tích 250 ml, đậy kín. Tiến hành gia nhiệt hỗn hợp đến nhiệt độ  $130^\circ\text{C}$ , giữ ổn định trong 3h trong điều kiện khuấy trộn. Kết thúc phản ứng, làm lạnh nhanh bình teflon đến nhiệt độ phòng. Tiến hành rửa sản phẩm thu được sau quá trình thủy nhiệt nhiều lần bằng nước cất đến pH 7. Tiến hành quá trình trao đổi ion bằng cách ngâm axit  $\text{HCl}$  loãng nồng độ 0,1M trong 1h. Sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất về môi trường trung tính. Lọc và sấy khô sản phẩm ở  $80^\circ\text{C}$  trong 5h, rồi nung ở  $400^\circ\text{C}$  trong 2h.

Sơ đồ nguyên lý của qui trình chế tạo TNTs được mô tả trên hình 2.1.



**Hình 2.1: Sơ đồ nguyên lý quy trình chế tạo ống nano  $\text{TiO}_2$**

### **2.1.2. Tổng hợp xúc tác TNTs/MWCNTs**

MWCNTs được hoạt hóa bề mặt bằng dung dịch hỗn hợp  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trước khi cả MWCNTs và  $\text{TiO}_2$  thương mại được phân tán trong dung dịch  $\text{NaOH}$  10M (99%, Trung Quốc) với các tỉ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs khác nhau. Hỗn hợp được chuyển vào bình teflon, đậy kín. Tiến hành rung siêu âm dung dịch hỗn hợp trong 10 phút bằng thiết bị siêu âm 210W. Cho hỗn hợp vào lọ teflon rồi đặt trong autoclave, gia nhiệt và giữ nhiệt độ hỗn hợp ở  $150^\circ\text{C}$  trong 24h. Sản phẩm sau phản ứng được tiến hành xử lý theo các bước tương tự như đối với ống nano  $\text{TiO}_2$ .

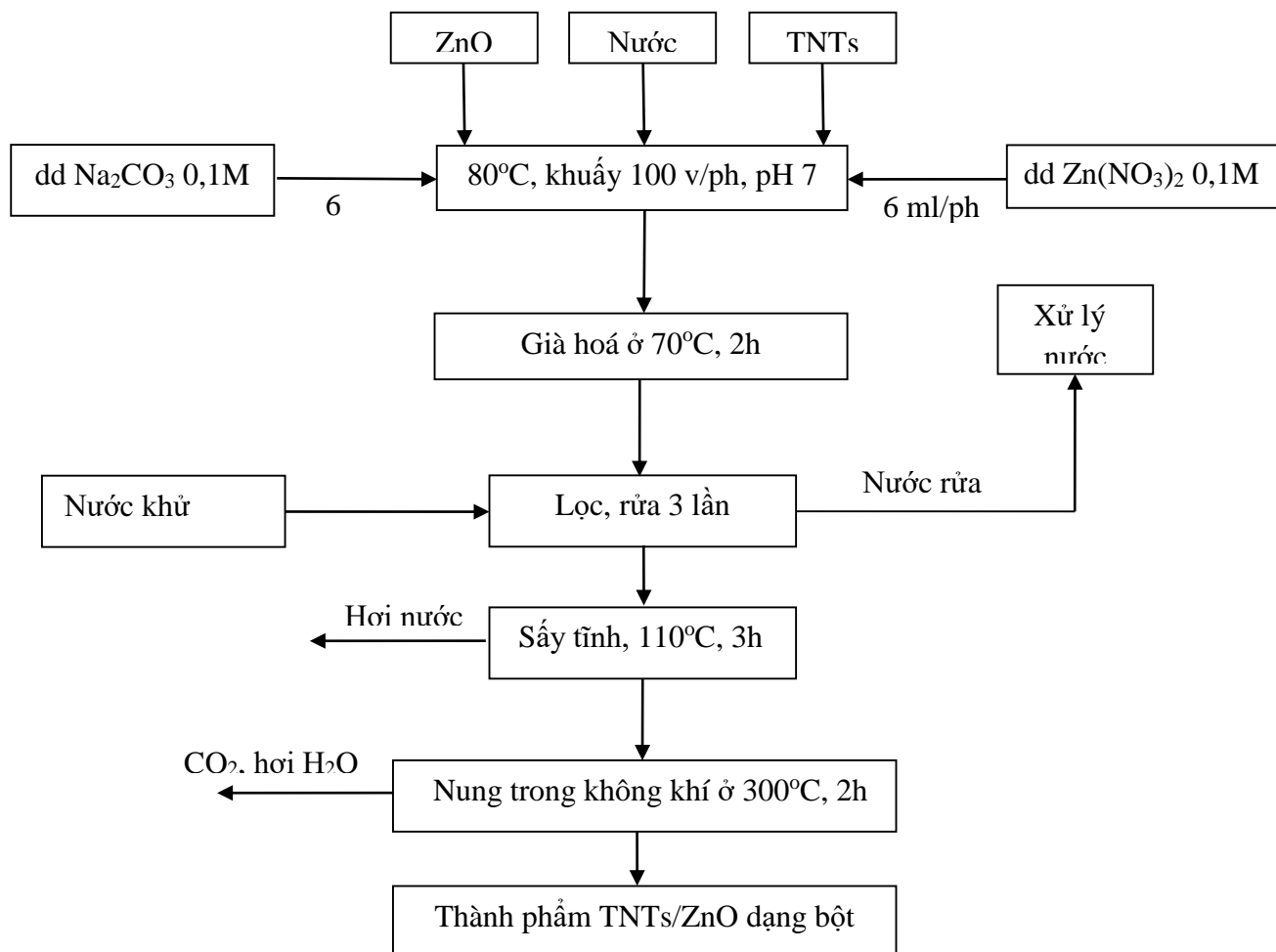
### **2.1.3. Tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2$ nano trên các chất mang**

#### **2.1.3.1. Tổng hợp xúc tác TNTs/ZnO bột**

Xúc tác TNTs/ZnO bột được điều chế bằng cách cho TNTs trực tiếp vào quá trình tổng hợp tổ hợp ZnO-NF/ZnO-TM với tỷ lệ khối lượng thay đổi. Quá trình điều chế ZnO-NF/ZnO-TM được kế thừa từ kết quả của đề tài Độc lập cấp Nhà nước 2011 – 2013 của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu “Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh ( $\text{H}_2\text{S}$  và  $\text{COS}$ ) trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhằm thay thế sản phẩm nhập ngoại” [93]. Một ví dụ cụ thể về quá trình điều chế xúc tác TNTs/ZnO:

- Cho 4,617g ZnO thương mại và 0,54g TNTs vào nước, khuấy 30 phút để tạo huyền phù. Gia nhiệt hệ huyền phù đến  $80^\circ\text{C}$ ;
- Chuẩn bị dung dịch muối  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,1M (99%, Trung Quốc) và dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M (99%, Trung Quốc).
- Tiến hành nhỏ đồng thời 30 ml dung dịch  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,1M và 30 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vào huyền phù ZnO thương mại và TNTs với tốc độ nhỏ 6mL/phút, điều chỉnh pH ở 7, tốc độ khuấy 100 vòng/phút, giữ nhiệt độ ở  $80^\circ\text{C}$ ;
- Kết thúc quá trình nhỏ giọt, già hóa hỗn hợp ở  $70^\circ\text{C}$  trong 2h;
- Lọc rửa, sấy ở  $110^\circ\text{C}$  trong 12h, nung ở  $300^\circ\text{C}$  trong 2h.

Sơ đồ nguyên lý của qui trình chế tạo xúc tác TNTs/ZnO được mô tả trên hình hình 2.2. Quá trình gồm các bước chính sau :

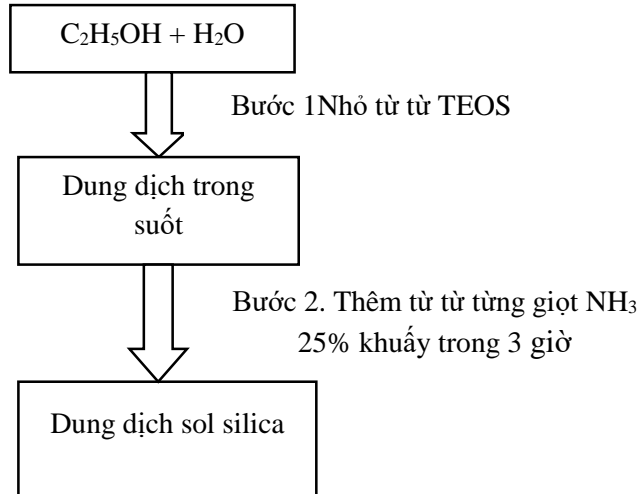
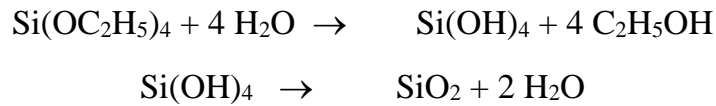


**Hình 2.2: Sơ đồ nguyên lý qui trình chế tạo xúc tác bột TNTs/ZnO**

### 2.1.3.2. Tổng hợp xúc tác $TiO_2/SiO_2$

#### a. Tổng hợp sol silica từ tetraethylorthosilicat (TEOS)

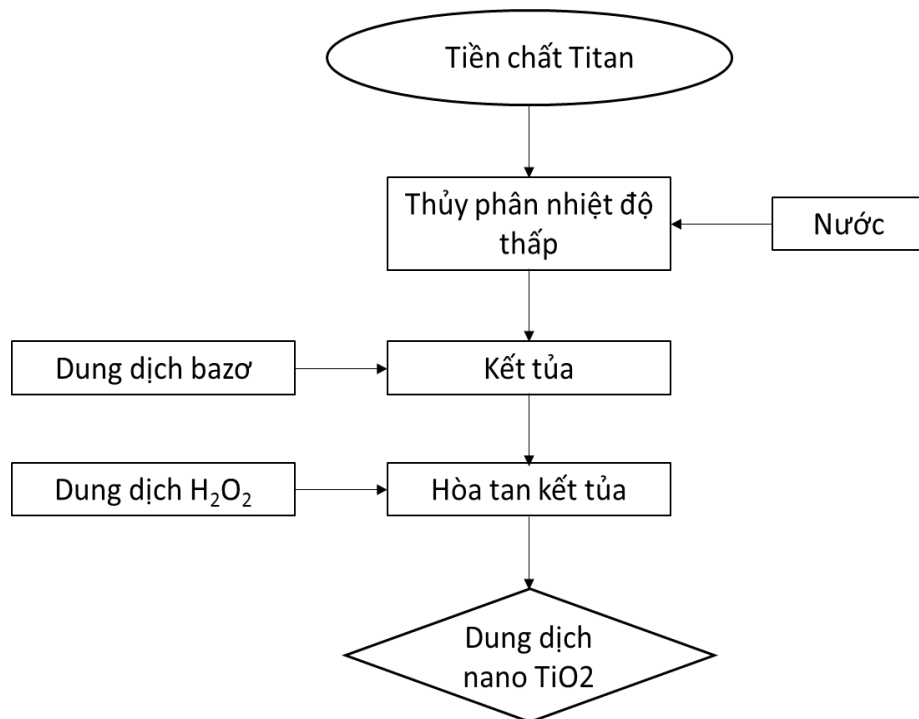
Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp gồm  $C_2H_5OH$  (99,7%- Trung Quốc) và  $H_2O$  theo tỷ lệ khối lượng  $C_2H_5OH/H_2O$  là 9/1, khuấy đều dung dịch hỗn hợp trong 10 phút. Nhỏ từ từ dung dịch tetraethylorthosilicat (TEOS) (99,5%- Sigma Aldric) và chất hoạt động bề mặt (nếu có) vào dung dịch trên, khuấy trộn mạnh dung dịch hỗn hợp trong 30 phút. Dung dịch hỗn hợp được tiến hành thủy phân ở nhiệt độ thích hợp trong điều kiện khuấy trộn mạnh trong 3 giờ với sự có mặt của chất xúc tác  $NH_3$  (28%, Trung Quốc) đạt giá trị pH cần khảo sát, thu được dung dịch sol silica. Phản ứng chủ yếu xảy ra trong quá trình chế tạo sol silica được mô tả như sau:



**Hình 2.3: Điều chế sol silica bằng phương pháp sol – gel**

*b. Tổng hợp sol TiO<sub>2</sub> từ tiền chất Titan*

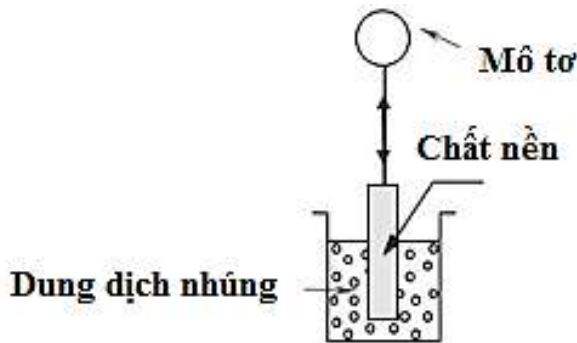
Một ví dụ điển hình về việc tổng hợp sol titan từ tiền chất: Tiền chất titan là Titanium tetrachloride TiCl<sub>4</sub> (99,6%- Trung Quốc) được nhỏ từng giọt vào nước đã được làm lạnh về nhiệt độ 0°C bằng hỗn hợp đá – muối, trong điều kiện khuấy đều. Sau đó, dung dịch bazơ amoniac NH<sub>3</sub> 1M được thêm vào hỗn hợp, điều chỉnh để pH thích hợp. Kết tủa thu được già hóa ở 90°C trong 3 giờ. Sau đó lọc, rửa mẫu bằng nước cất hai lần để loại bỏ Cl<sup>-</sup>, pH=7. Thêm lượng nước phù hợp vào huyền phù để có hàm lượng % TiO<sub>2</sub> cần điều chế và khuấy đều trong 30 phút, sau đó rung siêu âm dung dịch. Dung dịch được oxi hóa bằng lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phù hợp trong điều kiện khuấy đều trong 2 giờ. Sau đó hồi lưu hỗn hợp ở nhiệt độ và thời gian phù hợp để thu được sol TiO<sub>2</sub>.



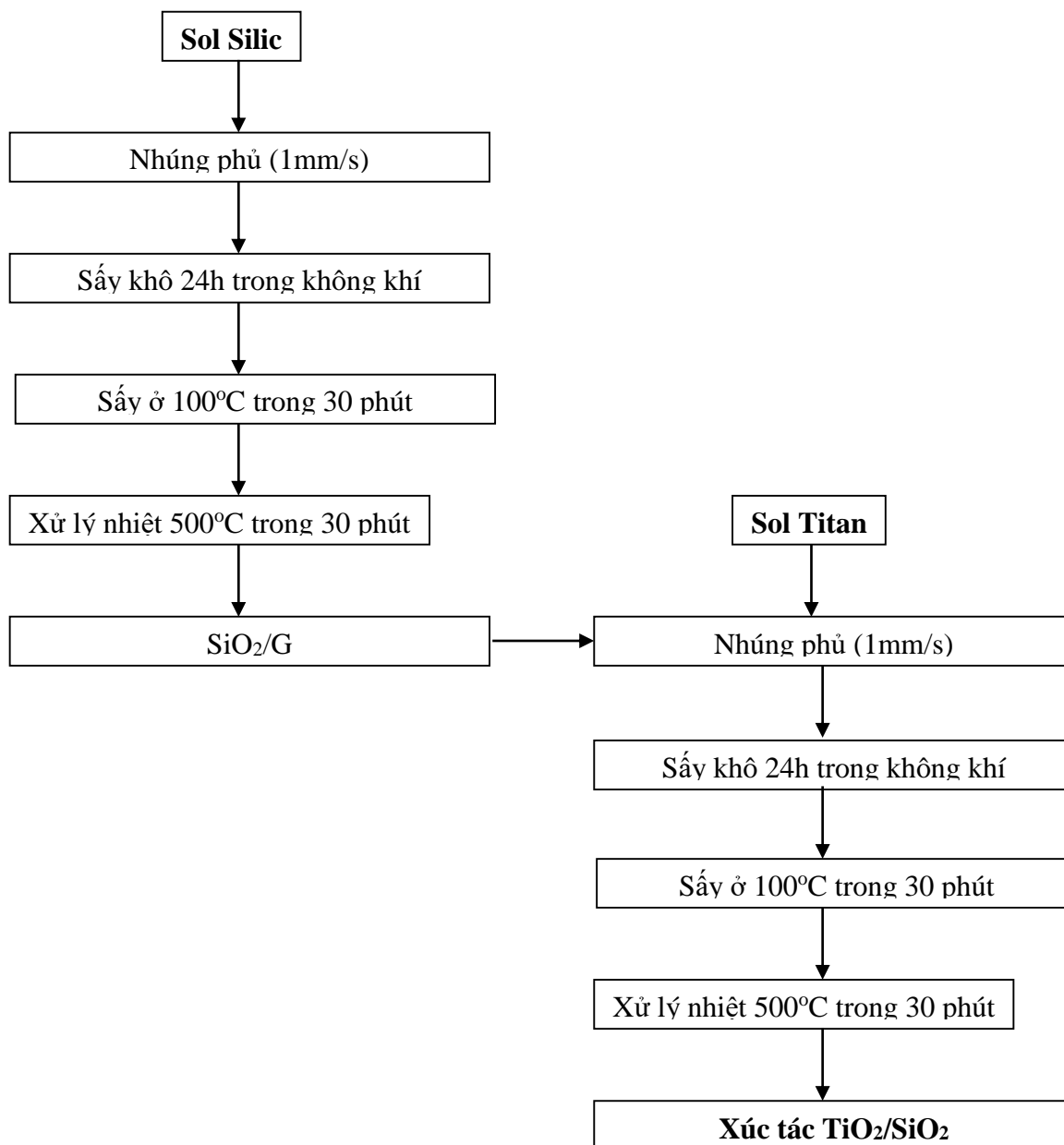
**Hình 2.4: Sơ đồ qui trình điều chế dung dịch nano TiO<sub>2</sub>**

*c. Tổng hợp xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Xúc tác được tổng hợp trên chất nền là thanh thủy tinh trong suốt có kích thước 100 x 20x 2 mm (dài x rộng x cao) được gắn cố định song song với thành cốc thí nghiệm. Đầu tiên, thanh thủy tinh được xử lý bề mặt bằng cách rung siêu âm trong nước cất, rửa sạch bằng axeton sau đó sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 1 giờ trước khi nhúng vào dung dịch sol SiO<sub>2</sub> [95]. Quy trình và mô hình tạo màng SiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> được trình bày trong hình 2.5 và hình 2.6



**Hình 2.5: Mô hình điều chế xúc tác bằng phương pháp nhúng phủ**



**Hình 2.6 : Sơ đồ tổng hợp xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

### **2.1.3.3. Tổng hợp sol TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Quy trình tổng hợp Sol SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> được tiến hành tương tự như quy trình tổng hợp sol TiO<sub>2</sub> (hình 2.4). Silica TM-40 được thêm vào dung dịch TiO<sub>2</sub> trong giai đoạn hòa tan kết tủa để thu được nano sol SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub>. Tỷ lệ mol SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/1. Trước khi tiến hành nhúng phủ, thanh thủy tinh có kích thước 100 x 20x 2 mm (dài x rộng x cao)

được xử lý bề mặt bằng cách rung siêu âm trong 1 giờ, sau đó rửa bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M trong 3 lần. Thanh thủy tinh được rửa kỹ bằng nước cất và sấy khô ở  $50^\circ\text{C}$ . Lớp màng phủ  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  được hình thành bằng cách nhúng vào dung dịch sol  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  với tốc độ 60 cm/phút trong 4 lần.

## **2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ LÝ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC**

Giản đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker) với góc quét  $2\theta$  từ  $5$ - $80^\circ$ , với bức xạ K $\lambda$  của anot Cu có  $\lambda = 0,154056$  nm tại Phòng thí nghiệm lọc hóa dầu và vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng :

Phương pháp TEM, trên máy Philips Tecnai 10 microscope của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Đối với phương pháp TEM, các xúc tác được phân tán trong dung môi etanol và rung siêu âm 5 phút trước khi đưa lên lưới đựng mẫu;

Phương pháp SEM, trên máy Field Emission Scanning Electron S – 4800 của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương;

Phương pháp SEM-EDX trên máy ESEM-XL30 của CLYM tại Viện nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường, Cộng hòa Pháp;

Phương pháp HRTEM, trên máy JEOL, JEM2100F tại Trung tâm Phân tích, Trường Đại học Sungkyunkwan (Hàn Quốc).

Cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ nitơ (BET) trên máy 201-A, của phòng PTNTĐ Công nghệ lọc, hóa dầu.

Phân bố kích thước hạt của hệ sol silica được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS – Dinamic Light Scatering) trên máy zetalyzer nano ZS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và bằng phương pháp tán xạ laze được thực hiện trên máy đo kích thước hạt HORIBA LA500 Trường ĐH Bách khoa Hà Nội.



Thời gian sống của electron và lỗ trống của các mẫu xúc tác được phân tích bằng phổ huỳnh quang PL được đo trên máy iHR 550 Horiba tại Viện Vật Lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ UV của các mẫu xúc tác được đo trên máy Jasco V-670 UV-Vis-NIR Spectrophotometer của Mỹ, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ IR của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Nicolet 6700 FT-IR spectrometer, tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Hóa dầu và Vật liệu xúc tác hấp phụ, Viện Kỹ thuật Hóa Học, trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội. Phổ được ghi trong vùng từ  $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$ . Các mẫu trước khi đo được ép viên với KBr theo tỷ lệ 1g mẫu/200g KBr, dưới áp lực  $8\text{ kg.cm}^{-3}$ .

Một số phép đo cấu trúc tế vi trên các thiết bị hiện đại và có độ phân giải cao được thực hiện tại Phòng thí nghiệm của Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường Lion – Cộng hòa Pháp.

### **2.3. ĐỊNH HÌNH XÚC TÁC**

Phương pháp tạo viên hình trụ được kế thừa các kết quả đạt được từ đề tài độc lập cấp Nhà nước 2011 – 2013 của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu “Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh ( $\text{H}_2\text{S}$  và  $\text{COS}$ ) trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhằm thay thế sản phẩm nhập ngoại”[93].

Quá trình tạo viên trụ bao gồm trộn cơ học chất kết dính và xúc tác, sau đó, cho nước vừa đủ rồi ủ hỗn hợp để tăng hiệu quả của chất kết dính. Hỗn hợp sau khi ủ được tạo viên trên thiết bị ép đùn KBV-VV-400-TH của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (hình 2.7).



**Hình 2.7: Thiết bị tạo viên**

## **2.4. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG HOÁ CỦA XÚC TÁC**

### **2.4.1. Đối tượng nghiên cứu**

#### **2.4.1.1. Chất phản ứng model**

Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua khả năng phân hủy chất phản ứng model là xanh metylen (MB). Dung dịch xanh metylen được pha vào nước cất với nồng độ nhất định.

#### **2.4.1.2. Nước thải thực**

Nước thải nhà máy sản xuất bột giặt có chứa các chất hoạt động bề mặt, điển hình là chất hoạt động bề mặt anion alkyl sulfonate mạch thẳng (Liner alkyl sulfonate- LAS) sau khi đã được xử lý sơ bộ bằng các phương pháp hóa lý, có COD trong khoảng 150 – 250 mg/l.

Hàm lượng các chất hữu cơ có trong nước thải trước và sau khi xử lý được phân tích bằng phương pháp đo tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC)

Phương pháp đo tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC):

TOC là từ viết tắt của tổng carbon hữu cơ và là một phép đo được sử dụng để xác định lượng carbon trong một hợp chất hữu cơ. TOC được định nghĩa là tổng cacbon liên kết hữu cơ tồn tại trong nước, kể cả dạng tan và không tan, gồm cả cyanat, cacbon nguyên tố và thiocyanat (TCVN 6634:2000).

### 2.4.2. Nguồn sáng

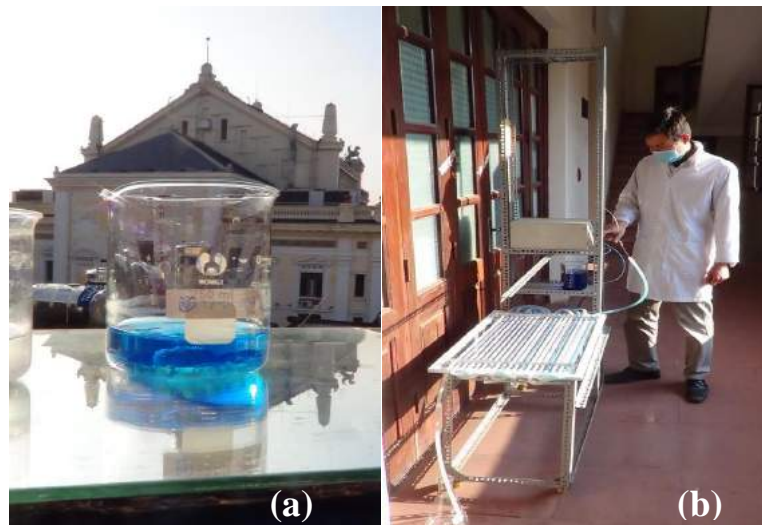
Nguồn sáng được sử dụng là đèn cao áp hơi thủy ngân OSRAM 60W, 150W, 500W và nguồn ánh sáng mặt trời.

Cường độ ánh sáng được đánh giá thông qua phép đo mật độ quang thông trên một diện tích bề mặt, hay còn gọi là độ rọi, trên thiết bị Advanced light meter của hãng Geneq, số hiệu scientific 840022.

### 2.4.3. Hệ thiết bị

Hai thiết bị phản ứng được sử dụng là thiết bị phản ứng gián đoạn và thiết bị phản ứng liên tục. Hình 2.8 a và 2.8b lần lượt đưa ra hình ảnh về thiết bị làm việc gián đoạn và liên tục, sử dụng ánh sáng mặt trời.

Hệ thiết bị gián đoạn có cấu tạo gồm máy khuấy từ, con từ, một tấm gương phản xạ đặt phía dưới cốc thủy tinh chứa dung dịch cần xử lý. Ngoài ra, hệ có thể được đặt dưới hệ thống đèn hơi thủy ngân cao áp (nguồn ánh sáng trắng, tương đương ánh sáng mặt trời, nhằm có nguồn sáng ổn định trong quá trình nghiên cứu). Hệ thống đèn hơi thủy ngân cao áp gồm hai tấm gương lắp hình mái ngói, ở giữa có một trục trên đó gắn đèn hơi thủy ngân cao áp.



**Hình 2.8: Hệ thiết bị phản ứng xúc tác quang hoạt động theo nguyên lý gián đoạn (a) và liên tục (b)**

Hệ thiết bị liên tục được thiết kế, chế tạo và lắp đặt tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu, bao gồm nhiều ống phản ứng mắc nối tiếp nhau, đường kính ống 8 mm, có chiều dài tổng cộng của các ống là 15 m. Xúc tác viên hình trụ, đường kính khoảng 3 mm, được nạp trong các ống phản ứng. Tổng khối lượng của xúc tác thử nghiệm là 0,9 kg. Chất phản ứng được cấp vào hệ bằng bơm định lượng.

Tỷ lệ giữa đường kính viên xúc tác và đường kính ống khá cao, làm giảm độ chặt khít khi nạp xúc tác vào ống. Tuy nhiên, điều này được khắc phục bởi việc sử dụng nhiều ống phản ứng mắc nối tiếp giúp kéo dài đường đi của chất phản ứng trong hệ, đảm bảo thời gian lưu cần thiết của chất phản ứng.

#### **2.4.4. Thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác**

##### **2.4.4.1. Đánh giá hoạt tính xúc tác trên hệ thiết bị gián đoạn**

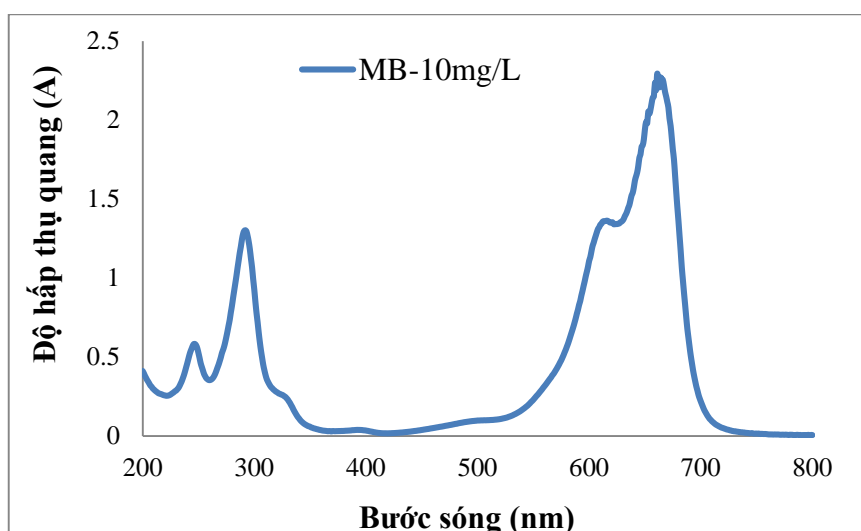
Một ví dụ điển hình của thực nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác trên hệ thiết bị gián đoạn được tiến hành như sau: 200 ml dung dịch MB 10 mg/l được cho vào cốc thủy tinh có chứa một lượng xúc tác tương đương 0,2g  $\text{TiO}_2$ . Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối đến khi hấp phụ bão hòa. Sau đó, tiến hành chiếu đèn hoặc ánh sáng mặt trời để thực hiện phản ứng quang xúc tác phân hủy MB. Trích mẫu phân tích sau mỗi khoảng thời gian phản ứng nhất định (thường là mỗi 10 phút lấy mẫu một lần), để xác định nồng độ MB thay đổi theo thời gian phản ứng.

Đối với các mẫu xúc tác dạng sol, các lớp sol được phủ lên tấm thủy tinh có kích thước 100 x 20x 2 mm. Thanh thủy tinh được cố định ở giữa cốc chứa dung dịch MB. Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối đến khi hấp phụ bão hòa. Sau đó, tiến hành chiếu đèn hoặc ánh sáng mặt trời để thực hiện phản ứng quang xúc tác phân hủy MB. Trích mẫu phân tích sau mỗi khoảng thời gian phản ứng nhất định (thường là mỗi 10 phút lấy mẫu một lần), để xác định nồng độ MB thay đổi theo thời gian phản ứng.

Nồng độ MB trong mẫu được xác định thông qua kết quả đo độ hấp thụ quang trên máy UV-Vis (JENWAY 6305) ở bước sóng 650 nm.

#### 2.4.4.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác trên hệ thiết bị liên tục

Một ví dụ điển hình của thực nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác trên hệ thiết bị liên tục được tiến hành như sau: Dung dịch MB nồng độ 10 mg/l được bơm với lưu lượng 6 lít/h chảy qua hệ ống phản ứng quang hóa mắc nối tiếp. Nguồn chiếu xạ là ánh sáng mặt trời hoặc đèn hơi thủy ngân cao áp. Hệ được để chạy ổn định trong 30 phút đầu. Sau đó, định kỳ trích mẫu ở đầu ra của ống phản ứng (2 mL/lần) sau mỗi 20 phút để xác định nồng độ dung dịch MB theo thời gian bằng phương pháp hấp thụ quang ở bước sóng 650nm (hình 2.9).



**Hình 2.9: Phổ hấp thụ quang của MB**

Độ hấp thụ quang được đo trên máy UV-Vis (JENWAY 6305) ở bước sóng 650nm, để làm cơ sở tính toán các giá trị nồng độ  $C_0$  và  $C$  của MB.

Độ chuyển hóa MB được tính theo công thức:

$$H (\%) = (C_0 - C) * 100 / C_0$$

Trong đó:  $C_0$  là nồng độ MB ban đầu, mg/l;

$C$  là nồng độ MB tại thời điểm lấy mẫu, mg/l;

$H$  là độ chuyển hóa MB, %.

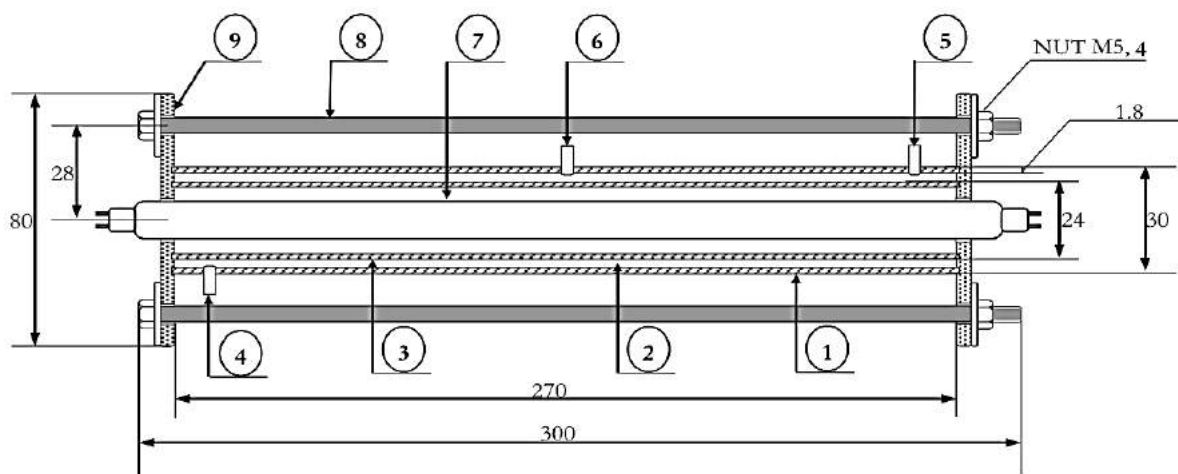
Hiệu quả của quá trình xử lý MB còn được đánh giá thông qua sự suy giảm nhu cầu oxi hoá học (COD) trong mẫu dung dịch MB trước và sau khi xử lý.

Để tìm được điều kiện làm việc thích hợp, quá trình đánh giá hoạt tính của xúc tác thông qua phản ứng quang phân hủy trên đối tượng MB được khảo sát tại các điều kiện như thời gian lưu, pH, nhiệt độ, .... khác nhau.

Đối với mẫu nước thải thực của nhà máy sản xuất bột giặt (được yêu cầu giấu tên vì đây là vấn đề nhạy cảm), sau khi đã được xử lý sơ bộ bằng các phương pháp hóa lý, có COD trong khoảng 150 –250 mg/l. Qui trình thực nghiệm tương tự như đối với MB, trong đó hiệu quả của quá trình xử lý được xác định bằng việc phân tích chỉ tiêu COD của mẫu nước thải trước và sau khi xử lý.

#### 2.4.4.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác trên phản ứng oxy hoá $H_2S$

Hoạt tính quang hoá của xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng oxy hoá  $H_2S$  được thực hiện trên hệ phản ứng Pyrex hình trụ hai vỏ (chiều dài 270mm, đường kính trong 28 mm và đường kính ngoài 30 mm). Dòng hỗn hợp chất phản ứng được đưa vào khoảng không gian giữa ống bên trong và ống bên ngoài. Nguồn sáng được sử dụng là đèn UV 8-W backlight được đặt lồng vào phía trong ống phản ứng với bước sóng trong khoảng 350 nm. Mô hình hệ phản ứng được trình bày trong hình 2.10.



**Hình 2.10: Hệ phản ứng quang hoá trên phản ứng oxy hoá  $H_2S$**

**Bảng 2.1. Ký hiệu các thiết bị của hệ phản ứng oxy hoá H<sub>2</sub>S**

<b>Ký hiệu</b>	<b>Tên thiết bị</b>	<b>Số lượng</b>
1	Thành ngoài ống Pyrex, đường kính ngoài 30mm, độ dày 1.8 mm	1
2	Bề mặt trong của vỏ ống Pyrex được phủ chất xúc tác quang hóa	1
3	Thành trong ống Pyrex, đường kính trong 24 mm, độ dày 1.5 mm	1
4	Cửa nạp nguyên liệu khí	1
5	Cửa thoát khí sau phản ứng quang hóa	1
6	Khe cấm nhiệt kế	1
7	Đèn UV 8-W black-light tube	1
8	Giá đỡ, vít định vị	4
9	Tấm chắn	2

Quá trình phủ xúc tác lên bề mặt trong của vỏ ống phản ứng được thực hiện như sau:

Với mỗi lần thử, 100 mg chất xúc tác được phân tán trong 20 ml nước cất, sau đó dung dịch huyền phù này được phủ lên bề mặt ống phía trong của vỏ ống phản ứng bằng phương pháp bay hơi. Cuối cùng, lớp xúc tác được cố định trên bề mặt ống phản ứng bằng cách sấy ở 100°C trong 1 giờ.

Hỗn hợp chất phản ứng với nồng độ H<sub>2</sub>S 15 ppm trong hỗn hợp khí 97% thể tích không khí, 3% thể tích Heli. Hỗn hợp khí này được nạp vào hệ thiết bị phản ứng với tốc độ 200 ml/phút và được điều chỉnh bởi thiết bị kiểm soát tốc độ dòng, tương đương với tốc độ 3,65 cm/s và thời gian lưu là 7,4 giây. Trước khi đánh giá hoạt tính quang xúc tác, hỗn hợp khí nguyên liệu được nạp vào hệ phản ứng trong điều kiện không chiếu sáng đến cân bằng. Khi nồng độ H<sub>2</sub>S đạt giá trị ổn định tại 15 ppm được xác định bằng máy sắc ký khí, đèn UV sẽ được bật sáng và bắt đầu tính thời gian phản ứng. Các sản phẩm H<sub>2</sub>S và SO<sub>2</sub> được phân tích liên tục sau mỗi 3 phút bằng máy sắc ký khí sử dụng cột CP-Sil 5 CB.

Độ chuyển hoá H<sub>2</sub>S và độ chọn lọc lưu huỳnh được đánh giá theo công thức sau

$$\text{Conv}_{\text{H}_2\text{S}}(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}}} \times 100,$$

$$\text{Selec}_S(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{in}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{out}}} \times 100.$$

#### **2.4.4.4. Đánh giá độ bền hoạt tính của xúc tác**

Thực nghiệm đánh giá độ bền hoạt tính được tiến hành như sau: Cho dung dịch MB 10 mg/l chảy qua hệ phản ứng liên tục ở lưu lượng đã được xác định, trong điều kiện chiếu sáng của mặt trời hoặc chiếu đèn thủy ngân công suất 500W. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch bằng phương pháp UV-vis tại các thời điểm nhất định để làm cơ sở tính toán độ chuyển hóa của MB. Độ bền hoạt tính sẽ được xác định bằng khoảng thời gian từ khi bắt đầu phản ứng cho tới khi hoạt tính của xúc tác giảm 5%.

#### **2.4.4.5. Tái sinh xúc tác**

Thực nghiệm tái sinh xúc tác được tiến hành bằng cách cho nước liên tục chảy qua các ống chứa xúc tác đã qua sử dụng kết hợp chiếu đèn hoặc ánh sáng mặt trời trong một khoảng thời gian nhất định.

#### **2.4.4.6. Tính toán năng lượng vùng cấm**

Năng lượng vùng cấm của vật liệu bột được tìm thấy bằng cách tính phổ hấp thụ từ phổ phản xạ khuếch tán. Lý thuyết Kubelka-Munk được sử dụng để tính phổ hấp thụ, hoặc tỷ lệ của hệ số hấp thụ và hệ số tán xạ:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{4R_\infty} = \frac{k}{s}$$

Giả định rằng hệ số tán xạ (s) không đổi trên vùng bước sóng được đo.

LabVIEW tính toán phản xạ khuếch tán, phương trình

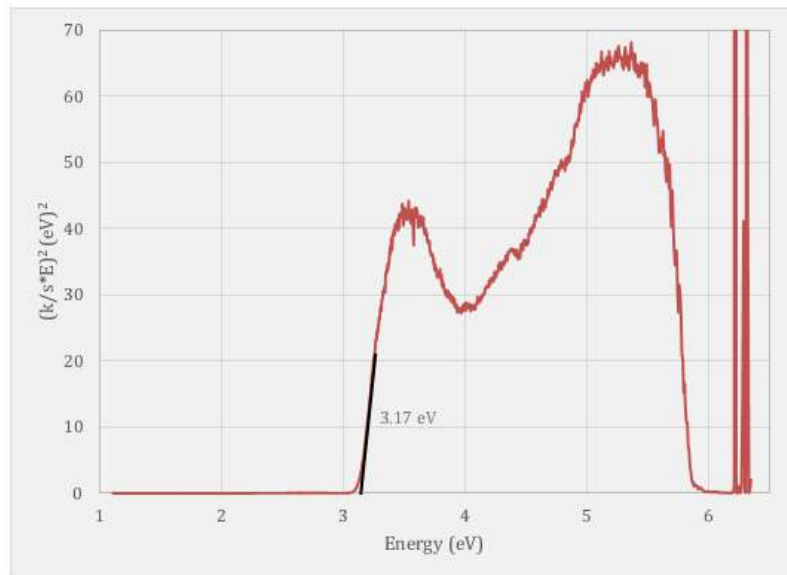
$$R_{\text{Sample}}(\lambda) = R_{\text{Reference}}(\lambda) \frac{S_{\text{Sample}}(\lambda) - S_{\text{Background}}(\lambda)}{S_{\text{Reference}}(\lambda) - S_{\text{Background}}(\lambda)}$$



Tương đương với tính toán lý thuyết được thấy trong phương trình sau:

$$R_{\infty} = r(\infty) = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left( 2 + \frac{k}{s} \right)}$$

Sự phản xạ khuếch tán xác định bằng thực nghiệm được vẽ theo bước sóng hoặc năng lượng và cho thấy sự bắt đầu của sự hấp thụ xung quanh vị trí của vùng cấm của vật liệu. Phổ hấp thụ được tăng thêm bởi năng lượng và được tăng lên theo lũy thừa của năng lượng chuyển pha. Để tính năng lượng vùng cấm được xác định trên cơ sở gần đồ Tauc. Một ví dụ điển hình về việc đo năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  được trình bày trong hình sau:



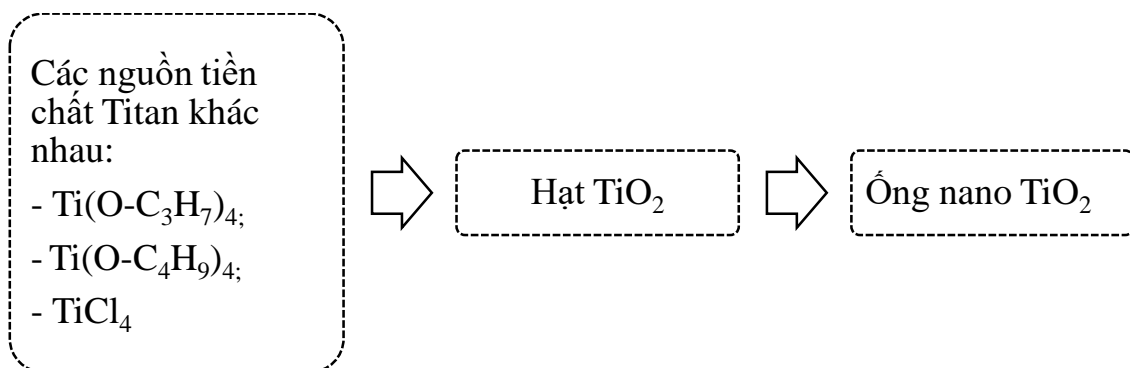
**Hình 2.11: Đo năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$**

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC ỚNG NANO $\text{TiO}_2$

#### 3.1.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

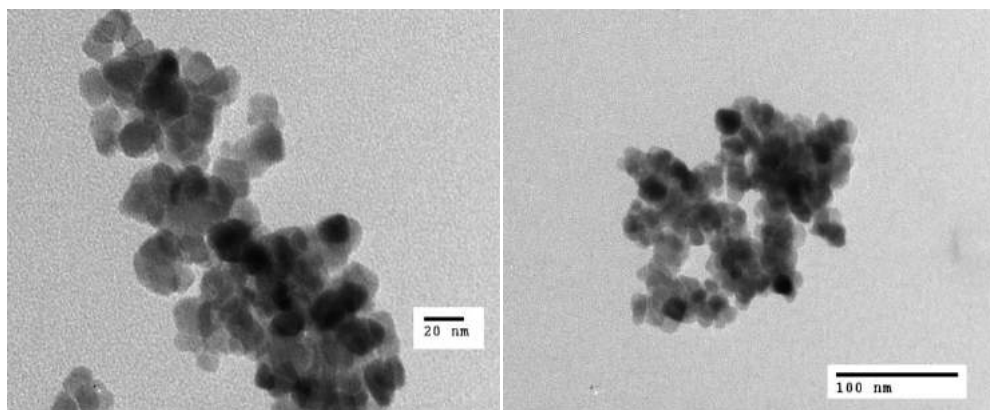
Để tiện theo dõi, có thể mô tả nội dung nghiên cứu của mục này bằng sơ đồ trong hình 3.1. Trong sơ đồ này, hạt  $\text{TiO}_2$  thu được từ các nguồn tiền chất Titan khác nhau được xem là trung gian của quá trình chuyển hóa từ các nguồn này thành ống nano  $\text{TiO}_2$



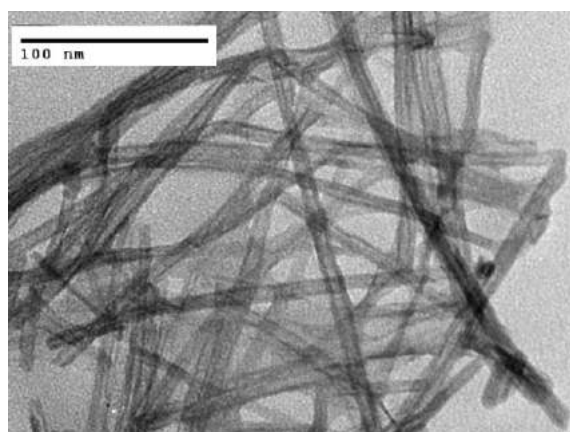
**Hình 3.1:** Sơ đồ quá trình điều chế ống nano  $\text{TiO}_2$

##### 3.1.1.1. Điều chế ống $\text{TiO}_2$ nano từ tiền chất $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$

Kết quả đặc trưng tính chất tế vi của mẫu  $\text{TiO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$  theo phương pháp TEM được trình bày trong hình 3.2 và hình 3.3. Có thể thấy một cách rõ ràng sản phẩm thu được là các hạt nano  $\text{TiO}_2$ , kích thước trung bình cỡ 45 - 50 nm, phân bố đồng đều, không bị co cụm. Diện tích bề mặt riêng BET của mẫu là  $101,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , cao hơn hẳn so với các mẫu  $\text{TiO}_2$  nano thương mại P25 (khoảng  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Với các tính chất này, mẫu hạt nano  $\text{TiO}_2$  tổng hợp từ  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$  hoàn toàn phù hợp để làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp ống nano  $\text{TiO}_2$ .



**Hình 3.2: Ảnh TEM của hạt nano TiO<sub>2</sub> tổng hợp từ tiền chất Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>**

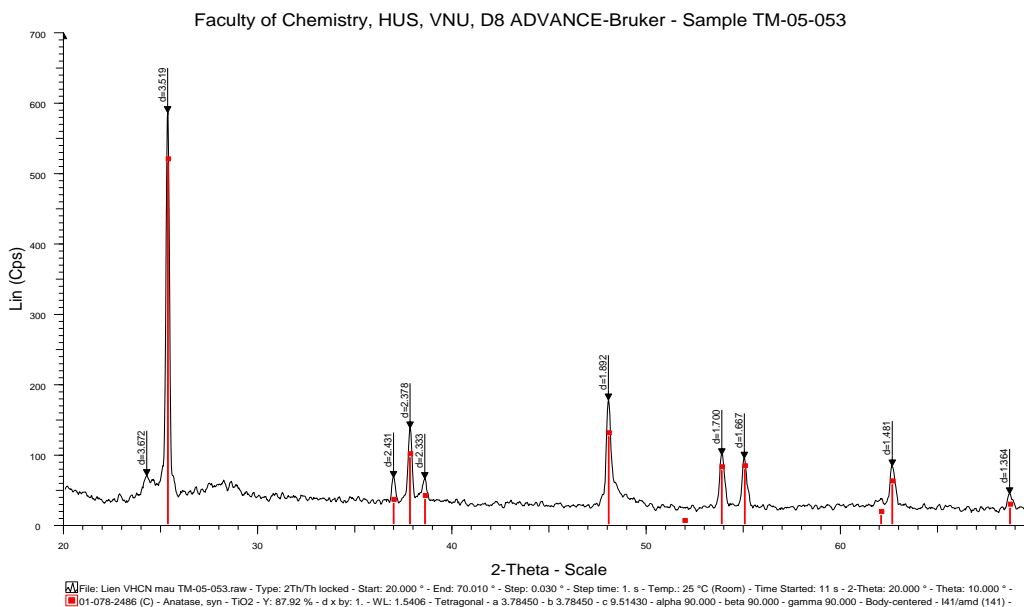


**Hình 3.3: Ảnh TEM của ống nano TiO<sub>2</sub> điều chế từ Ti(O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>**

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc tế vi của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp TEM (hình 3.2) cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc dạng ống, đường kính cỡ 10 nm. Các ống hoàn toàn không bị co cụm thành bó ống. Không quan sát thấy hạt TiO<sub>2</sub> chưa chuyển hóa hay màng TiO<sub>2</sub>. Điều này cho thấy, hạt nano TiO<sub>2</sub> đã được chuyển hóa hoàn toàn thành ống nano TiO<sub>2</sub>.

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub>, tổng hợp từ hạt nano TiO<sub>2</sub> nói đến ở trên, được trình bày trong hình 3.3. Kết quả nghiên cứu cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.4) của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> xuất hiện các pic rõ nét, đặc trưng cho pha anatase. Vị trí các pic này trùng với vị trí các pic thu được trên giản đồ nhiễu xạ tia X của nguyên liệu hạt nano TiO<sub>2</sub> (cho phép không chỉ ra ở đây). Hơn nữa, trên giản đồ không quan sát thấy sự xuất hiện của pic nào khác đặc trưng cho pha rutile

hoặc các cấu trúc tinh thể khác. Điều này cho thấy, mẫu ống nano  $\text{TiO}_2$  tổng hợp từ tiền chất  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$  cho hàm lượng thành phần pha anatase cao. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của sản phẩm đạt  $277 \text{ m}^2/\text{g}$ .

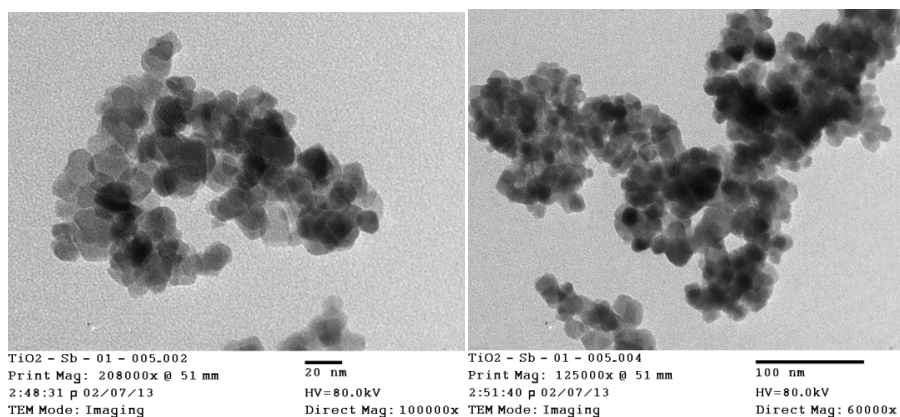


**Hình 3.4: Giải đồ XRD của ống nano  $\text{TiO}_2$  điều chế từ  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$**

### 3.1.1.2. Điều chế ống nano $\text{TiO}_2$ từ tiền chất $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$

Kết quả đặc trưng tính chất tế vi của mẫu  $\text{TiO}_2$  tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  được trình bày trên ảnh TEM trong hình 3.5.

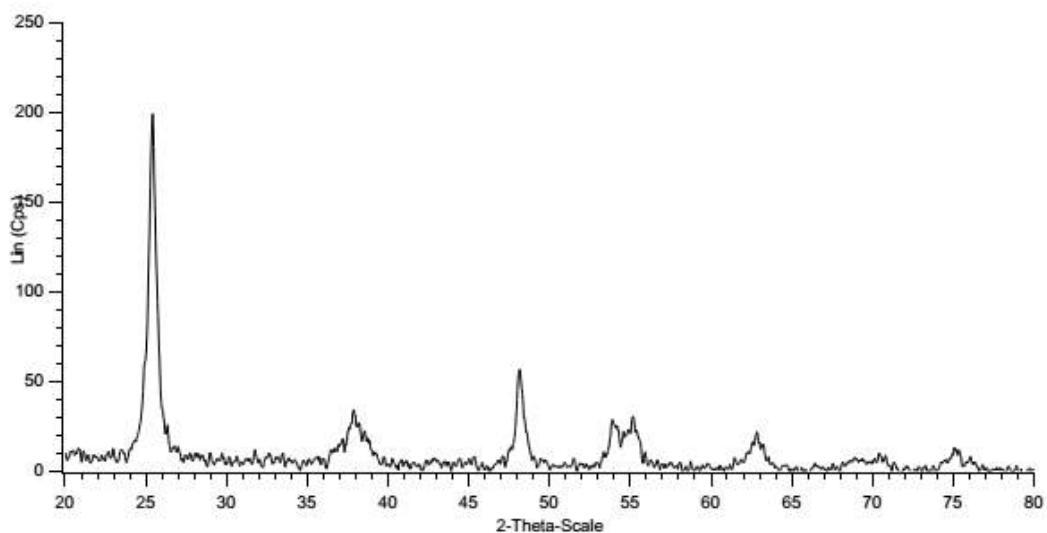
Kết quả cho thấy, sản phẩm thu được là các hạt nano  $\text{TiO}_2$ , kích thước trung bình cỡ 20 - 30 nm, phân bố đồng đều. Diện tích bề mặt riêng của mẫu này là  $101,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .



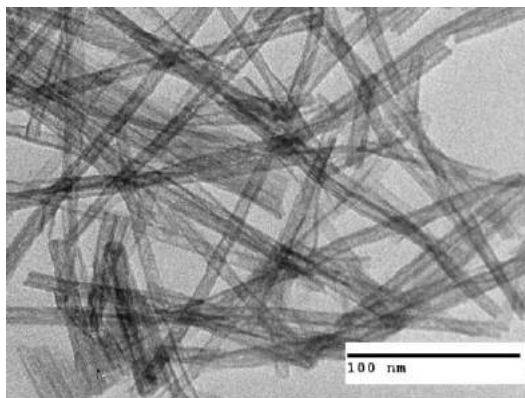
**Hình 3.5: Ảnh TEM của mẫu hạt nano TiO<sub>2</sub> tổng hợp từ Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>**

Kết quả nghiên cứu về cấu trúc tinh thể của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> (hình 3.6) xuất hiện các pic rõ nét, đặc trưng cho pha anatase và các pic này trùng với vị trí các pic trong phổ chuẩn của pha anatase. Hơn nữa, trên giản đồ không quan sát thấy sự xuất hiện của pic nào khác đặc trưng cho pha rutile hoặc các cấu trúc tinh thể khác. Điều này cho thấy, quá trình hình thành ống từ nguyên liệu hạt nano TiO<sub>2</sub> không làm ảnh hưởng đến cấu trúc pha tinh thể của nguyên liệu đầu và mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> tổng hợp từ tiền chất Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> cho hàm lượng thành phần pha anatase cao.

Kết quả đặc trưng hình dạng, kích thước của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> được chỉ ra trên hình 3.7. Kết quả cho thấy, sản phẩm thu được có cấu trúc dạng ống, chiều dài cỡ vài trăm nm, đường kính cỡ 12 nm. Không quan sát thấy hạt TiO<sub>2</sub> chưa chuyển hóa hay màng TiO<sub>2</sub>. Điều này cho thấy, hạt nano TiO<sub>2</sub> đã được chuyển hóa hoàn toàn thành ống nano TiO<sub>2</sub>. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của sản phẩm đạt 280 m<sup>2</sup>/g.



**Hình 3.6: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> điều chế từ nguồn nguyên liệu Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>**

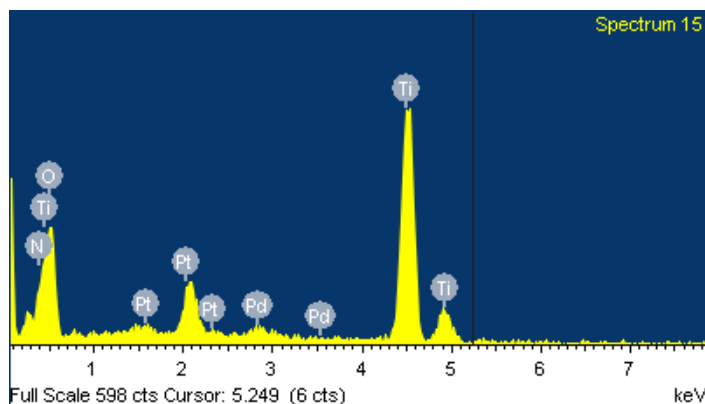


**Hình 3.7: Ảnh TEM của ống nano TiO<sub>2</sub> điều chế từ Ti(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>**

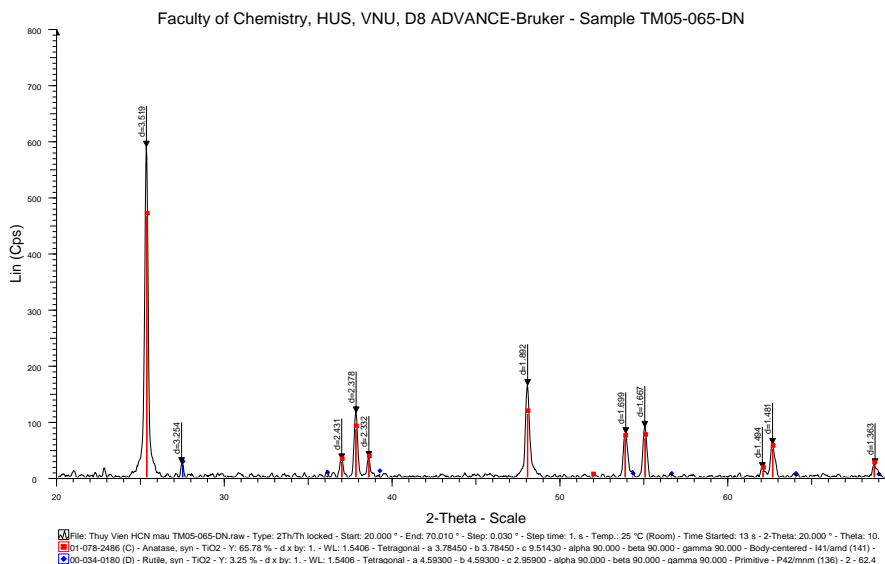
### **3.1.1.3. Điều chế ống nano TiO<sub>2</sub> từ TiCl<sub>4</sub>**

Do điều chế từ nguồn nguyên liệu TiCl<sub>4</sub>, nên quá trình tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> cần phải qua công đoạn xử lý loại trừ để Cl<sup>-</sup> để tránh ảnh hưởng đến quá trình chuyển cấu trúc hạt nano TiO<sub>2</sub> (thu được từ TiCl<sub>4</sub>) thành ống nano TiO<sub>2</sub>. Kết quả phân tích hàm lượng Cl<sup>-</sup> trong mẫu hạt nano TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp EDX (hình 3.8) cho thấy, thành phần chủ yếu trong mẫu hạt nano TiO<sub>2</sub> là Ti và O, không thấy sự có mặt của Cl, chứng tỏ đã loại bỏ hoàn toàn được ion Cl<sup>-</sup> ra khỏi mẫu hạt nano TiO<sub>2</sub>. Sự xuất hiện của pic Pt với hàm lượng nhỏ trên giảm đồ chỉ là do quá trình xử lý mẫu có phủ chất dẫn điện. Ngoài

ra, diện tích bề mặt riêng của hạt nano  $\text{TiO}_2$  đạt  $78,4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Với tính chất này, mẫu hạt nano  $\text{TiO}_2$  tổng hợp từ  $\text{TiCl}_4$  hoàn toàn phù hợp để làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp ống nano  $\text{TiO}_2$ .



**Hình 3.8: Phổ EDX của mẫu hạt nano  $\text{TiO}_2$  điều chế từ  $\text{TiCl}_4$**

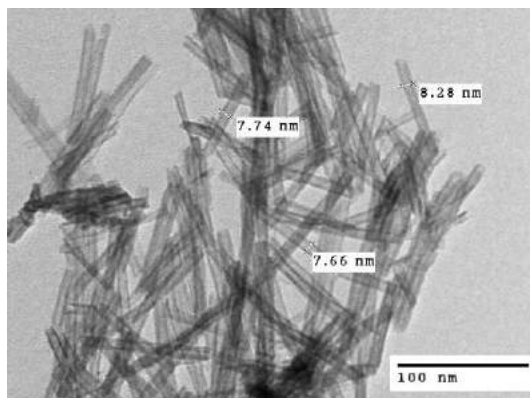


**Hình 3.9: Giải đồ XRD của ống nano  $\text{TiO}_2$  điều chế từ  $\text{TiCl}_4$**

Kết quả xác định thành phần pha tinh thể của ống nano  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 3.9) cho thấy trên giản đồ xuất hiện các pic rõ nét, cường độ cao ở các vị trí  $2\theta$  bằng  $25,4^\circ$ ,  $38,1^\circ$ ,  $48,1^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $62,5^\circ$  đặc trưng cho pha  $\text{TiO}_2$  anatase. Bên cạnh đó, xuất hiện một vài pic có cường độ rất thấp đặc trưng cho pha rutile. Điều này

chứng tỏ, ống nano  $\text{TiO}_2$  nano điều chế từ nguồn nguyên liệu  $\text{TiCl}_4$  có hàm lượng pha anatase cao nhưng vẫn bị lẫn pha rutile.

Hình 3.10 thể hiện hình ảnh của các mẫu ống nano  $\text{TiO}_2$  điều chế từ  $\text{TiCl}_4$ .



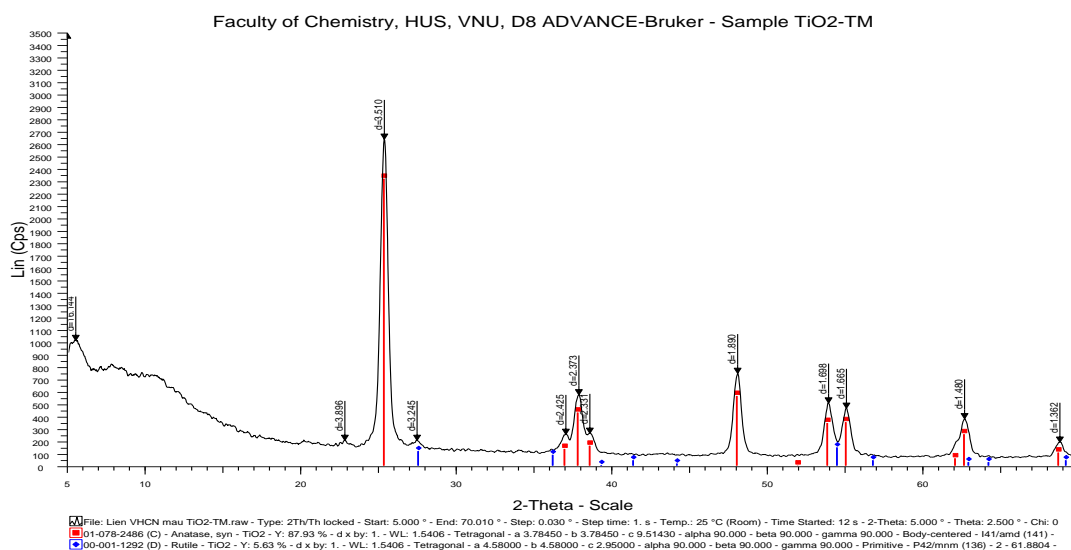
**Hình 3.10: Ảnh TEM của ống nano  $\text{TiO}_2$  điều chế từ  $\text{TiCl}_4$**

Kết quả TEM cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc dạng ống, không hề bị co cụm. Ngoài ra, không quan sát thấy còn dạng hạt chưa chuyển hóa hay màng  $\text{TiO}_2$ . Điều đó cho thấy hạt nano  $\text{TiO}_2$  đã chuyển hóa hoàn toàn thành ống nano  $\text{TiO}_2$ . Diện tích bề mặt riêng của sản phẩm đạt  $247 \text{ m}^2/\text{g}$ .

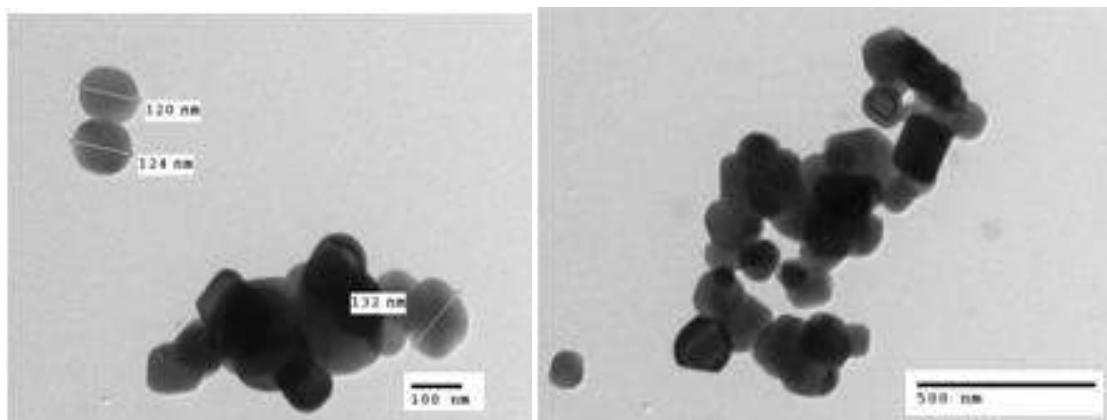
#### **3.1.1.4. Điều chế ống nano $\text{TiO}_2$ từ $\text{TiO}_2$ thương mại**

Mẫu bột  $\text{TiO}_2$  thương mại có nguồn gốc Việt Nam có diện tích bề mặt riêng thấp ( $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ), có thành phần pha chủ yếu là anatase với các pic nhiễu xạ tia X đặc trưng ở các vị trí  $2\theta$  bằng  $25,4^\circ$ ,  $38,1^\circ$ ,  $48,1^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $62,5^\circ$  và một phần rất nhỏ pha rutile (hình 3.11). Mẫu có kích thước hạt nằm trong khoảng từ  $120 - 140 \text{ nm}$  (hình 3.12). Nguyên liệu có thành phần chủ yếu là  $\text{TiO}_2$  với hàm lượng  $99,5\%$ , các tạp chất ở cỡ ppm nên được cho là phù hợp làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp.



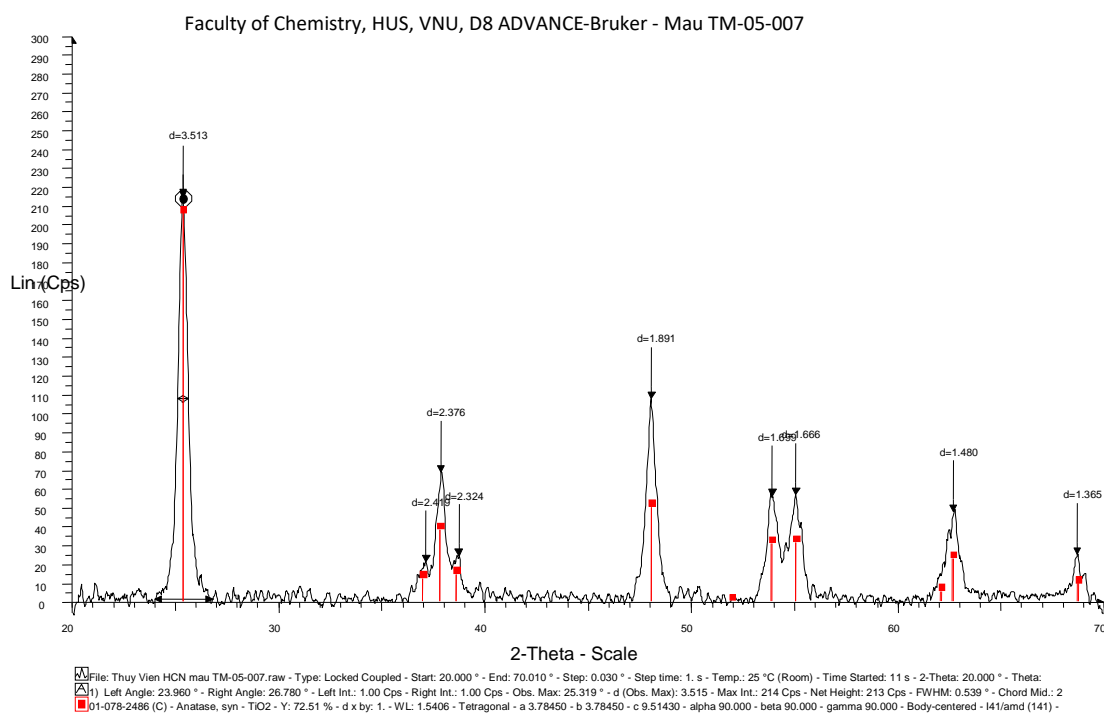


**Hình 3.11: Giải đồ XRD của TiO<sub>2</sub> thương mại**



**Hình 3.12: Ảnh TEM của mẫu TiO<sub>2</sub> thương mại**

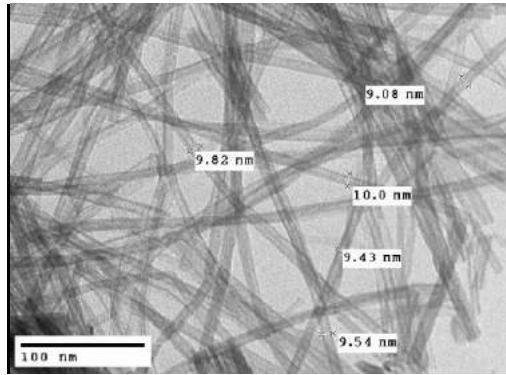
Kết quả đặc trưng cấu trúc tinh thể của ống nano TiO<sub>2</sub>, tổng hợp từ TiO<sub>2</sub> thương mại, được thể hiện trên hình 3.13.



**Hình 3.13: Giải đồ XRD của ống nano TiO<sub>2</sub> điều chế từ TiO<sub>2</sub> thương mại**

Kết quả cho thấy, giải đồ nhiễu xạ của ống nano TiO<sub>2</sub> có đường nền rất thấp, các pic rõ nét, cường độ cao ở các vị trí  $2\theta$  bằng 25.4°, 38.1°, 48.1°, 54.8°, 62.5°, đặc trưng cho TiO<sub>2</sub> anatase. Không tìm thấy pic đặc trưng cho sự có mặt của TiO<sub>2</sub> rutile. Điều này có thể được giải thích là trong quá trình hình thành ống có thể đã diễn ra quá trình kết tinh lại mà ở môi trường đó, sự tạo thành pha anatase được ưu tiên.

Cấu trúc tế vi của mẫu sản phẩm ống nano TiO<sub>2</sub>, điều chế từ TiO<sub>2</sub> thương mại, được trình bày trong hình 3.14. Ảnh TEM cho thấy, sản phẩm thu được chỉ gồm các ống nano TiO<sub>2</sub> có kích thước tương đối đồng đều, đường kính ống cỡ 9 -10 nm. Diện tích bề mặt riêng của sản phẩm đạt 253 m<sup>2</sup>/g. Điều này chứng tỏ về cấu trúc tế vi, ống nano TiO<sub>2</sub> được tổng hợp từ nguồn tiền chất TiO<sub>2</sub> thương mại có chất lượng không thua kém ống nano TiO<sub>2</sub> được tổng hợp từ các nguồn tiền chất TiO<sub>2</sub> sol-gel.



**Hình 3.14: Ảnh TEM của ống nano TiO<sub>2</sub> điều chế từ TiO<sub>2</sub> thương mại**

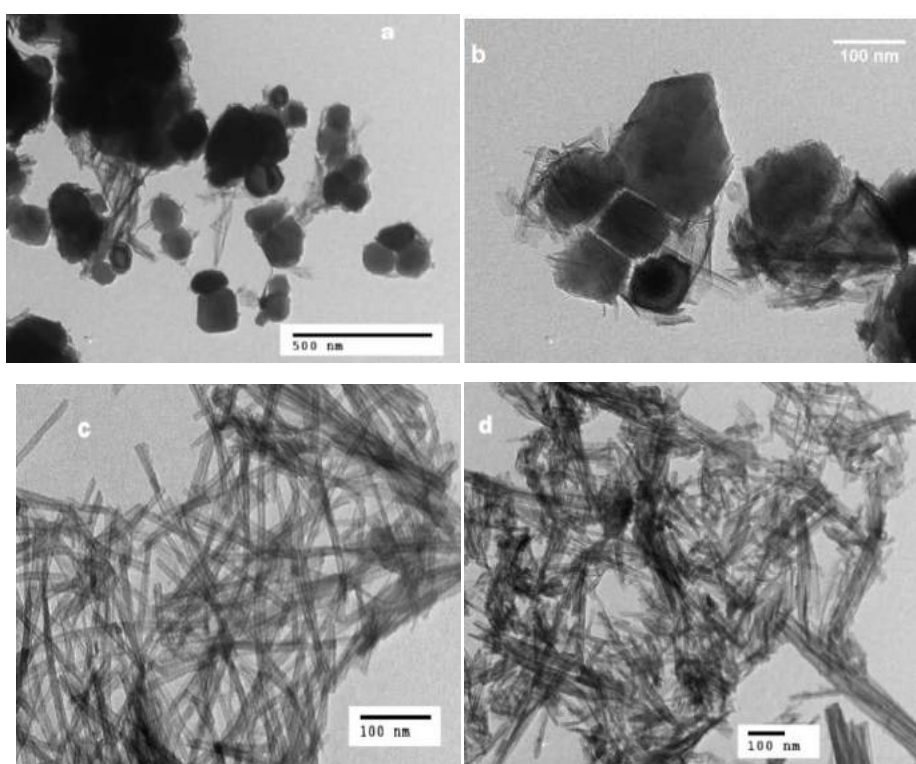
Như vậy, qua việc khảo sát nguồn nguyên liệu cho quá trình tổng hợp ống cho thấy, quá trình tổng hợp ống đi từ nguồn nguyên liệu TiO<sub>2</sub> thương mại là đơn giản nhất và rẻ tiền, sản phẩm ống nano TiO<sub>2</sub> thu được đồng đều về kích thước có nghĩa là có chất lượng cao tương đương với ống nano TiO<sub>2</sub> thu được từ các nguồn tiền chất đắt tiền khác, bằng các phương pháp phức tạp khác. Do đó, nguồn nguyên liệu TiO<sub>2</sub> thương mại được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### **3.1.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng**

#### **3.1.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ NaOH**

Ảnh TEM của các mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> được tổng hợp với các nồng độ NaOH khác nhau ở 130°C trong 3h được chỉ ra trên hình 3.15. Kết quả cho thấy, có một sự khác biệt đáng kể về hình dạng của các sản phẩm ống thu được. Với nồng độ NaOH là 5M, sản phẩm chủ yếu là các hạt TiO<sub>2</sub> chưa được chuyển hóa, đồng thời có một số ít các màng TiO<sub>2</sub> chưa cuộn thành ống. Khi tăng nồng độ NaOH lên 7M, số lượng các màng hình thành nhiều hơn. Tiếp tục tăng nồng độ NaOH lên 10M, quan sát thấy có sự chuyển biến rõ rệt độ chuyển hóa cũng như hình thái sản phẩm. Sản phẩm gần như chỉ chứa ống nano TiO<sub>2</sub> với cấu trúc hoàn chỉnh, kích thước khá đồng đều, chiều dài ống từ 300 - 500 nm, đường kính ống ~ 10nm, không còn hạt chưa chuyển hóa và màng TiO<sub>2</sub>. Khi tăng nồng độ NaOH đến 15M, sản phẩm hoàn toàn là ống, tuy nhiên, các ống có kích thước không đều nhau, và có hiện tượng co cụm thành các bó ống. Điều này có thể được giải thích như sau: Với nồng độ NaOH thấp, mới chỉ xảy ra quá trình bào mòn phía ngoài các

hạt micro thành các màng mỏng. Lượng NaOH chưa cung cấp đủ để cho quá trình bào mòn diễn ra hoàn toàn, do đó, phần ống nano có mặt trong sản phẩm là rất nhỏ, chủ yếu là các hạt đang trong quá trình bào mòn và một số ít các màng mỏng đang trong quá trình cuộn ống. Với nồng độ quá cao của NaOH, sự hình thành ống titan cũng bị cản trở do các tinh thể có thể bị phá hủy ngay trong quá trình phản ứng, đồng thời do độ nhớt cao của dung dịch NaOH đặc mà quá trình cuộn ống bị cản trở. Điều này cũng đã được giải thích trong một nghiên cứu của Xing-Wu và cộng sự nhưng ứng với trường hợp thủy nhiệt trong điều kiện tĩnh [96].



**Hình 3.15: Ảnh TEM mẫu sản phẩm với các nồng độ NaOH:**

**(a) 5M, (b) 7M, (c) 10M và (d) 15M**

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu  $\text{TiO}_2$  được điều chế ở các nồng độ NaOH khác nhau được trình bày trong bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến  $S_{BET}$  của TNTs**

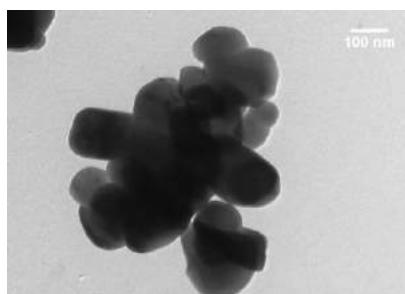
Mẫu	Nồng độ NaOH (M)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
TNTs-5M	5	23
TNTs-7M	7	68
TNTs-10M	10	258
TNTs-15M	15	247

Diện tích bề mặt riêng của các sản phẩm lần lượt là 23  $m^2/g$ , 68  $m^2/g$ , 258  $m^2/g$  và 247  $m^2/g$  tương ứng với nồng độ dung dịch NaOH là 5M, 7M, 10M và 15M. Mẫu tổng hợp tại nồng độ NaOH 10M có diện tích bề mặt riêng cao nhất. Như vậy, 10M là nồng độ xút thích hợp cho quá trình tổng hợp, sẽ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

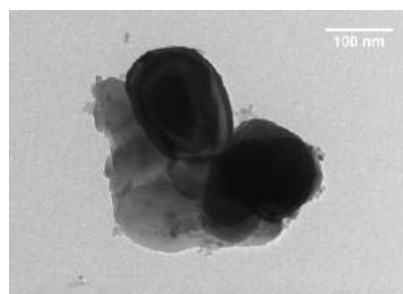
### **3.1.2.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng**

Ảnh TEM của các mẫu thu được khi nhiệt độ phản ứng vừa đạt 70°C, 90°C, 110°C, 130°C và 150°C (gia nhiệt cho đến khi đạt một nhiệt độ xác định như đã nêu trên thì dừng phản ứng, làm nguội nhanh – để ngăn gọn và tiện theo dõi, tạm đánh giá thời điểm này tương đương thời gian phản ứng là 0h) lần lượt được chỉ ra trên hình 3.16. Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ phản ứng 70°C, sản phẩm thu được là các hạt micro có dạng gần như hình cầu, gần giống với nguyên liệu  $TiO_2$  ban đầu (hình 3.16a và 3.16b). Tăng nhiệt độ phản ứng lên 90°C, xuất hiện sự hình thành của màng  $TiO_2$  với số lượng ít, còn lại chủ yếu vẫn là các hạt  $TiO_2$  chưa chuyển hóa (hình 3.16c). Số lượng các màng này tăng lên khi nhiệt độ phản ứng đạt 110°C và lượng  $TiO_2$  dạng hạt cầu cũng vì thế giảm đi (hình 3.16d). Tăng tiếp nhiệt độ phản ứng lên 130°C, cấu trúc dạng màng chuyển hoàn toàn sang cấu trúc dạng ống. Điều này có thể được giải thích là do việc tăng nhiệt độ lên 130°C có thể đã cung cấp đủ nhiệt lượng cho việc cuộn các màng nano thành cấu trúc dạng ống do sức căng bề mặt (hình 3.16e). Cấu trúc dạng ống hoàn chỉnh được quan sát một cách rõ ràng trong mẫu tổng hợp ở 150°C (hình 3.16f). Các ống nano hình thành ở

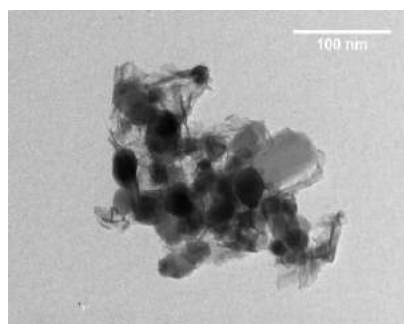
130°C và 150°C có kích thước tương đương nhau, đường kính trung bình 12 nm và chiều dài khoảng 110 nm.



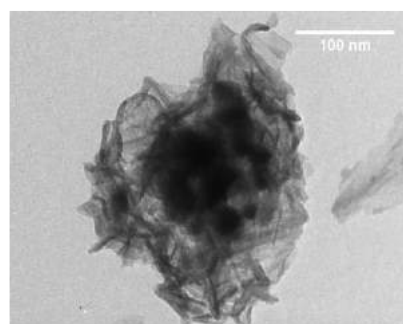
(a)



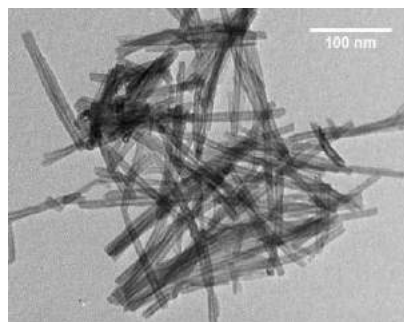
(b)



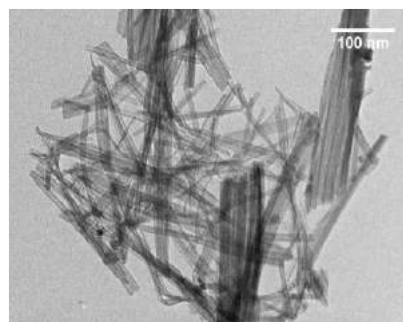
(c)



(d)



(e)

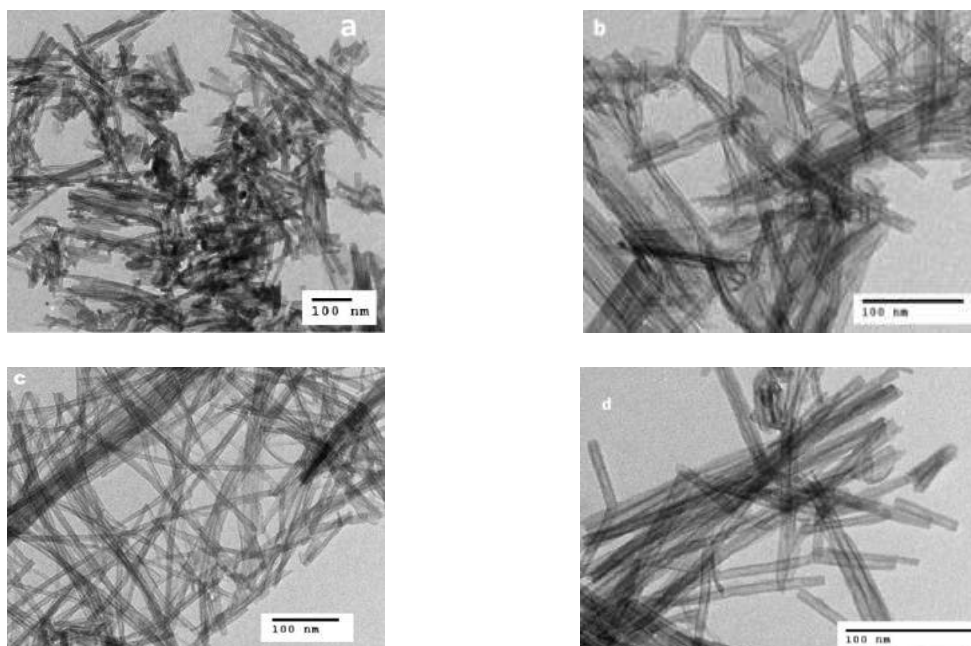


(f)

**Hình 3.16: Ảnh TEM của các mẫu TNTs ở các nhiệt độ khác nhau sau 0h:**

**(a) TiO<sub>2</sub> nguyên liệu (b) 70°C; (c) 90°C; (d) 110°C; (e) 130°C và (f) 150°C**

Hình 3.17 đưa ra ảnh TEM của mẫu ống nano TiO<sub>2</sub> ở các nhiệt độ khác nhau với thời gian phản ứng là 3h.



**Hình 3.17: Ảnh TEM của các mẫu TNTs sau 3h phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 90°C; (b) 110°C; (c) 130°C và (d) 150°C**

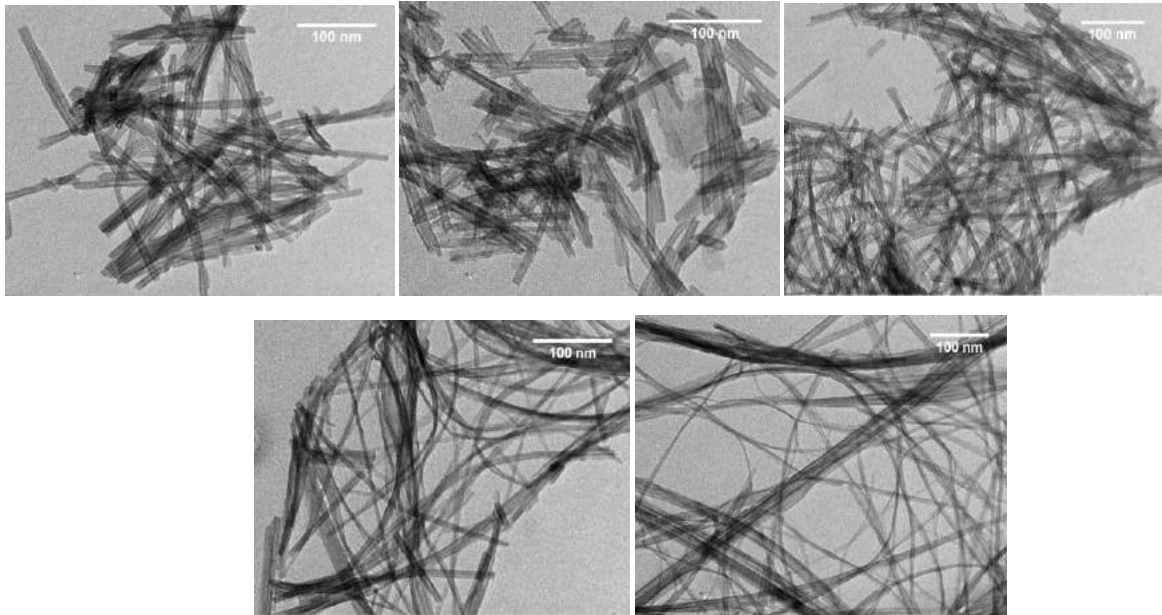
Kết quả cho thấy, có sự thay đổi rõ ràng về cấu trúc sản phẩm khi thay đổi nhiệt độ phản ứng. Ở nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn 130°C (hình 3.17 a, b, d), sản phẩm thu được là các ống nano  $\text{TiO}_2$  có kích thước không đồng nhất, ống vụn và chưa hoàn thiện.

Có thể giải thích điều này là do ở nhiệt độ thấp, sự cắt đứt liên kết Ti-O-Ti để tạo thành các liên kết Ti-O-Na xảy ra khó khăn và chậm, do đó, độ chuyển hóa ống kém hơn và ống ngắn. Sự cắt đứt liên kết Ti-O-Ti này xảy ra tốt nhất ở khoảng nhiệt độ 130°C. Ở nhiệt độ cao hơn 130°C, các phiến mỏng  $\text{TiO}_2$  vừa mới hình thành sẽ dễ dàng bị phá vỡ dẫn đến ống thu được có chiều dài ngắn hơn và không đồng đều.

Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho quá trình tổng hợp là 130°C.

### **3.1.2.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng**

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình hình thành và phát triển ống  $\text{TiO}_2$  được chỉ ra trên hình 3.18.



**Hình 3.18: Ảnh TEM của mẫu TNTs với thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0h; (b) 1h; (c) 3h; (d) 5h và (e) 7h**

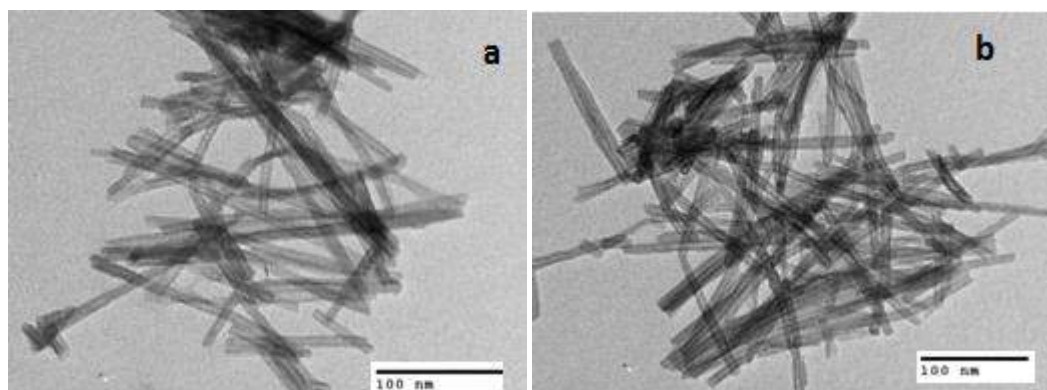
Kết quả cho thấy, trong quá trình gia nhiệt mặc dù thời gian phản ứng ngắn chỉ dừng lại ngay khi đạt nhiệt độ  $130^{\circ}\text{C}$  hoặc chỉ kéo dài thêm 1h, nhưng dưới tác động của dòng khuấy liên tục, các phân tử NaOH và các phân tử  $\text{TiO}_2$  tiền chất vẫn có đủ thời gian tiếp xúc với nhau, xảy ra quá trình “bào mòn” các phân tử  $\text{TiO}_2$  để cắt đứt liên kết Ti-O-Ti, tạo thành các phiến mỏng và cuộn ống. Do đó, ngay từ ảnh TEM của mẫu 0h đã cho thấy sự xuất hiện của các ống tạo thành với chiều dài khá ngắn và sự phân bố kích thước không đồng nhất (hình 3.18 a). Chiều dài ống của mẫu 1h tương đương với mẫu 0h (hình 3.18 b). Với thời gian phản ứng 3h, sản phẩm thu được là ống  $\text{TiO}_2$  dài, có kích thước đồng nhất và một lượng rất nhỏ ống ngắn (hình 3.18c). Với thời gian phản ứng 5h và 7h, các cấu trúc nano thu được có hình thái dạng dây với chiều dài vài micro mét. Việc tăng chiều dài ống tương ứng với thời gian xử lý thủy nhiệt động học có thể được giải thích theo cơ chế hòa tan - tái kết tủa trong các tài liệu.

Như vậy, thời gian phản ứng thích hợp là 3h.



#### 3.1.2.4. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của quá trình xử lý bởi axit

Hình 3.19a thể hiện ảnh TEM của mẫu TNTs với thời gian phản ứng là 0h (ký hiệu TNTs-0h) trước khi được xử lý bằng axit.

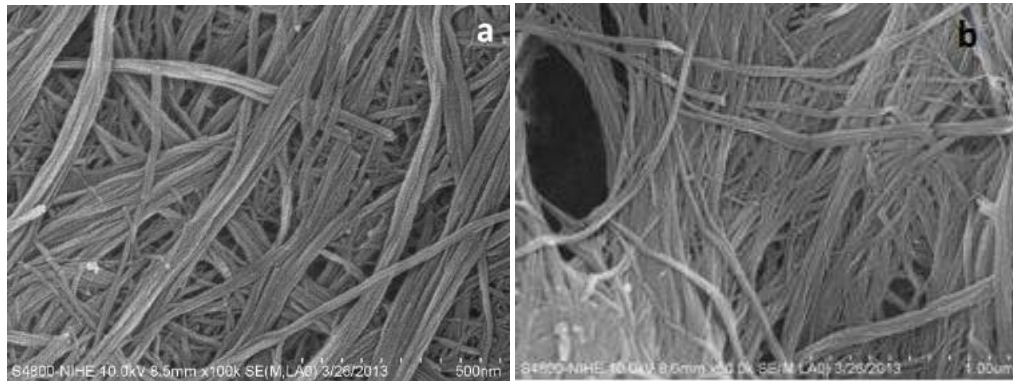


**Hình 3.19: Ảnh TEM của mẫu TNTs-0h trước khi xử lý bằng axit (a), sau khi xử lý bằng axit (b)**

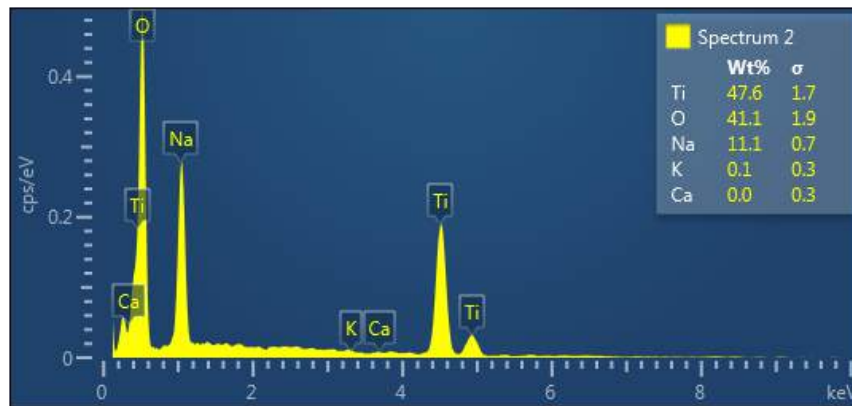
Từ kết quả có thể thấy, sản phẩm chủ yếu là các ống có chiều dài khoảng 100 - 200 nm. Như vậy chứng tỏ, việc hình thành cấu trúc ống xảy ra ngay trong quá trình thủy nhiệt, không cần phải qua quá trình xử lý axit mới tạo được tấm và cuộn thành ống như một số tài liệu đã công bố [97]. Điều này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trong các tài liệu [98].

Hình 3.19b chỉ ra ảnh TEM của mẫu TNTs-0h sau khi được xử lý bằng axit HCl loãng 0,1M. Rõ ràng, mẫu sau xử lý bằng axit cho cấu trúc ống hoàn thiện hơn, chuyển hóa thành ống hoàn toàn, không còn sự tồn tại của các hạt, hay các màng, mật độ ống cao, kích thước ống đồng đều, đường kính ống nhỏ khoảng 8 - 12 nm.

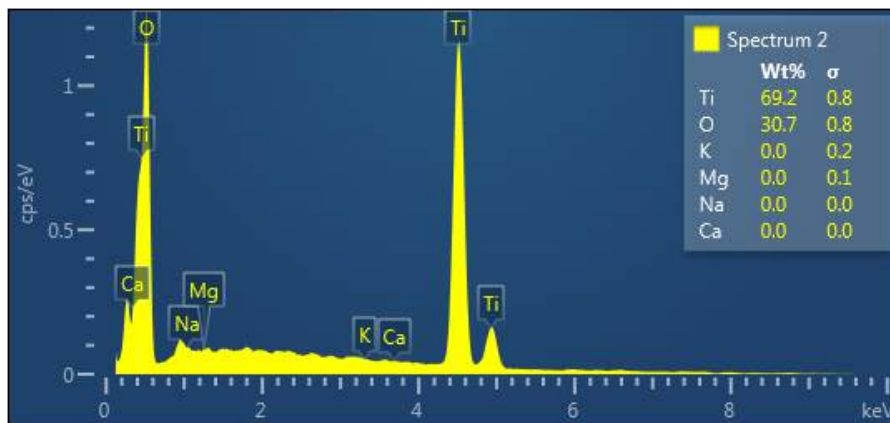
Hình 3.20 lần lượt đưa ra ảnh SEM của mẫu TNTs sau thời gian phản ứng 3h (ký hiệu TNTs-3h) trước và sau khi xử lý bằng axit. So sánh các kết quả trên hình hình 3.20a và 3.20b cho thấy, hình thái của ống TNTs trước và sau khi rửa axit là tương tự nhau.



**Hình 3.20: Ảnh SEM của mẫu TNTs-3h (a) trước khi xử lý bằng axit, (b) sau khi xử lý bằng axit**



**Hình 3.21: EDX của mẫu TNTs-3h trước khi xử lý bằng axit**

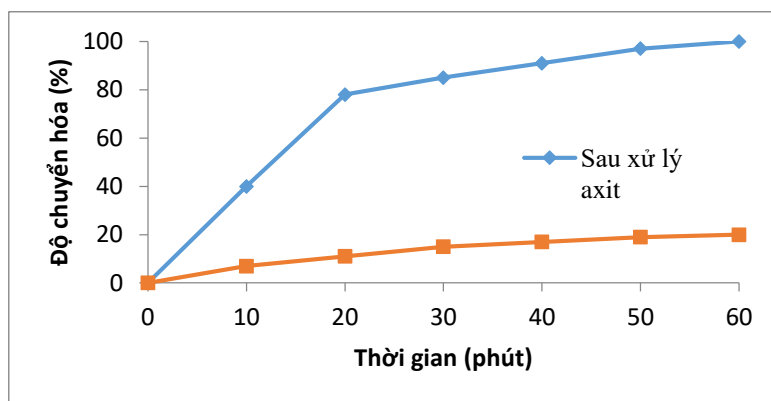


**Hình 3.22: EDX của mẫu TNTs-3h sau khi xử lý bằng axit**

Hình 3.21 và 3.22 lần lượt trình bày phổ EDX của mẫu TNTs-3h trước và sau khi xử lý bằng axit. So sánh kết quả cho thấy, xuất hiện 1 pic rõ nét của ion  $\text{Na}^+$  trong phổ

EDX của mẫu TNTs trước khi xử lý bằng axit, trong khi đó, không tìm thấy pic của Na<sup>+</sup> trong phổ của mẫu có xử lý bằng axit. Điều đó có thể khẳng định rằng ion Na<sup>+</sup> đã được thay thế hoàn toàn bởi ion H<sup>+</sup> trong quá trình rửa bằng dung dịch axit HCl loãng.

Ảnh hưởng của quá trình rửa axit đến hoạt tính của xúc tác trong phản ứng chuyển hóa MB được thể hiện trên hình 3.23.



**Hình 3.23: Ảnh hưởng của quá trình xử lý bằng axit đến hoạt tính quang hóa của xúc tác**

Kết quả cho thấy, mẫu không xử lý axit gần như không có hoạt tính quang hóa trong khi mẫu có xử lý axit lại có hoạt tính rất cao. Có thể kết luận rằng, hiệu quả của quá trình xử lý axit ảnh hưởng rất lớn đến tính chất quang xúc tác của sản phẩm ống nano TiO<sub>2</sub> tạo thành.

Tóm lại, qua các kết quả ở trên cho thấy, điều kiện tối ưu cho tổng hợp ống nano TiO<sub>2</sub> đi từ nguồn TiO<sub>2</sub> thương mại là: nồng độ NaOH 10M, nhiệt độ phản ứng 130°C, thời gian phản ứng 3h và xử lý mẫu bằng axit HCl 0,1M.

### 3.1.2.5. Cơ chế hình thành ống nano TiO<sub>2</sub>

Qua những kết quả nghiên cứu ở các mục trước, cơ chế của quá trình hình thành ống nano TiO<sub>2</sub> được mô tả qua bốn bước sau:

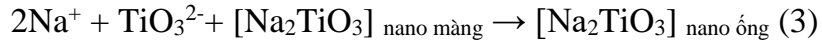
Quá trình hòa tan TiO<sub>2</sub> thương mại ban đầu



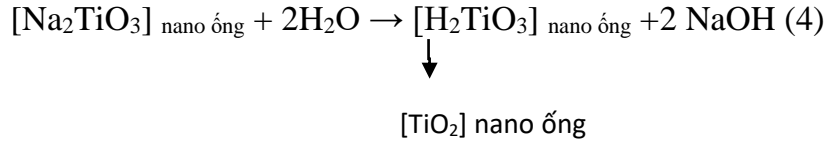
Quá trình hòa tan và tạo tinh thể nano dạng màng



Quá trình cuộn của nano dạng màng



Quá trình rửa



Cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub> thương mại (chủ yếu là anatase) là các hình bát diện mà đỉnh và cạnh của nó tạo thành cấu trúc mạng lưới không gian ba chiều của oxit. Trong môi trường dung dịch kiềm các liên kết Ti-O-Ti trong cấu trúc của vật liệu hạt TiO<sub>2</sub> thương mại ban đầu bị phá vỡ (được chỉ ra trong phương trình 1). Trong môi trường chứa Na<sup>+</sup> các liên kết mới Ti-O-Na được tạo thành, hình thành nên các lớp titanate tạo phức với các ion Na<sup>+</sup> trong quá trình phản ứng tạo ra các cấu trúc tinh thể màng mỏng ([Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>]<sub>nano màng</sub> - có thể thấy ở phương trình 2). Nhờ có năng lượng bề mặt cao, các màng mỏng ([Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>]<sub>nano màng</sub>) được cuộn lại thành nano ống ngay trong quá trình thủy nhiệt (phương trình 3). Các ion Na<sup>+</sup> gắn trong ống nano được trao đổi với ion H<sup>+</sup> trong quá trình rửa bằng H<sub>2</sub>O và axit HCl loãng. Cuối cùng, sau khi nung ở nhiệt độ cao (400°C) các pha anatase của ống nano TiO<sub>2</sub> được hình thành.

## 3.2. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TiO<sub>2</sub>

### 3.2.1. Tổng hợp xúc tác MWCNTs/TNTs

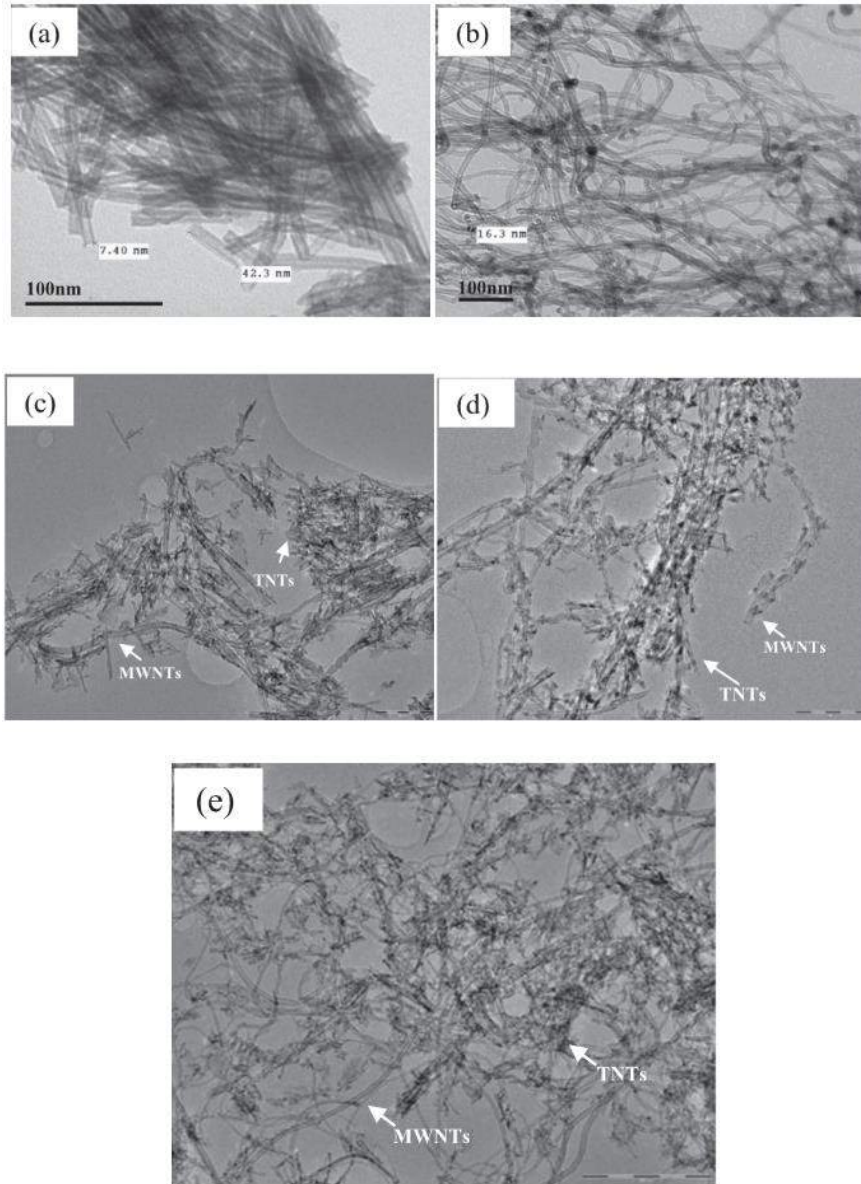
Diện tích bề mặt riêng của các xúc tác TNTs, MWCNTs và MWCNTs/TNTs với các tỉ lệ khối lượng khác nhau được trình bày trong bảng 3.2.

Kết quả trong bảng 3.2 cho thấy, MWCNTs và TNTs là những vật liệu nano có cấu trúc dạng ống, có kích thước tương tự nhau (hình 3.24 a, b), vì vậy, sự kết hợp giữa các ống nano MWCNTs và TNTs có thể tạo ra một hợp chất nano tổ hợp có diện tích bề mặt riêng cao và có độ phân tán tốt. Diện tích bề mặt riêng của TNTs và MWCNTs lần lượt là 311,44 m<sup>2</sup>/g và 152,48m<sup>2</sup>/g. Diện tích bề mặt riêng của MWCNTs/TNTs là 270,32 m<sup>2</sup>/g, 242,31 m<sup>2</sup>/g, và 188,25 lần lượt tương ứng với các tỉ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs là 1/10, 1/1 và 2/1.

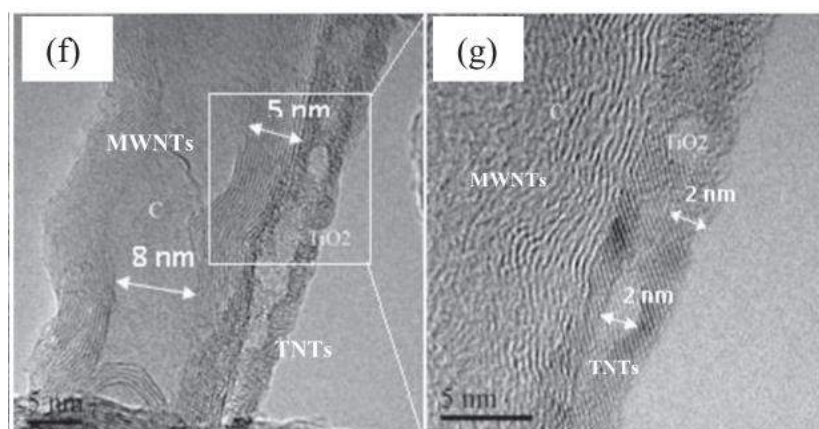
**Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu MWCNTs/TNTs**

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g
TNTs	311,44
1/10 MWCNTs/TNTs	270,32
1/1 MWCNTs/TNTs	242,31
2/1 MWCNTs/TNTs	188,25
MWCNTs	152,48

Ảnh TEM của mẫu MWCNTs/TNTs (hình 3.24) cho thấy, các ống nano TiO<sub>2</sub> có chiều dài khoảng 100 – 200 nm, ngắn hơn nhiều so với MWCNTs. Với tỉ lệ MWCNTs/TNTs là 1/10, sản phẩm thu được hầu hết là ống TNTs đồng thời có xuất hiện ống TNTs được gắn lên trên bề mặt của MWCNTs tạo thành tổ hợp MWCNTs/TNTs (hình 3.24c). Khi hàm lượng của MWCNTs tăng lên, TNTs được phân tán và gắn lên bề mặt của MWCNTs một cách đồng đều (hình 3.24 d, e). Ảnh HRTEM (hình 3.25) của vật liệu MWCNTs/TNTs đã chỉ ra rằng bề dày trung bình của thành ống TNTs là khoảng 2 nm được gắn lên thành của ống nano cacbon có bề dày 5 nm. Đường kính trung bình của ống TNTs và MWCNTs lần lượt là 2 và 8 nm. Từ kết quả ảnh TEM cho thấy, đường kính ngoài của các ống TNTs và MWCNTs lần lượt là 6 và 18 nm, tương ứng với 7,4 và 16,3 nm khi đo trên các vật liệu đơn và khẳng định rằng đường kính của các ống TNTs và MWCNTs đều có cùng kích thước nano.

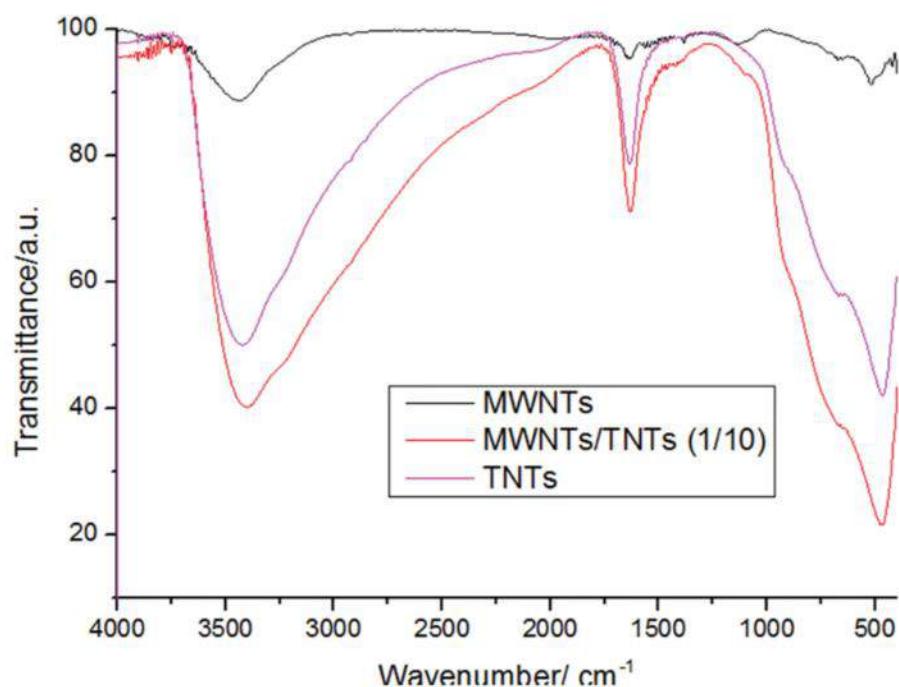


**Hình 3.24: Ảnh TEM của xúc tác MWCNTs/TNTs: (a) TNTs, (b) MWCNTs, (c) 1/10 MWCNTs/TNTs, (d) 1/1 MWCNTs/TNTs, (e) 2/1 MWCNTs/TNTs**



**Hình 3.25: Ảnh HRTEM của xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs**

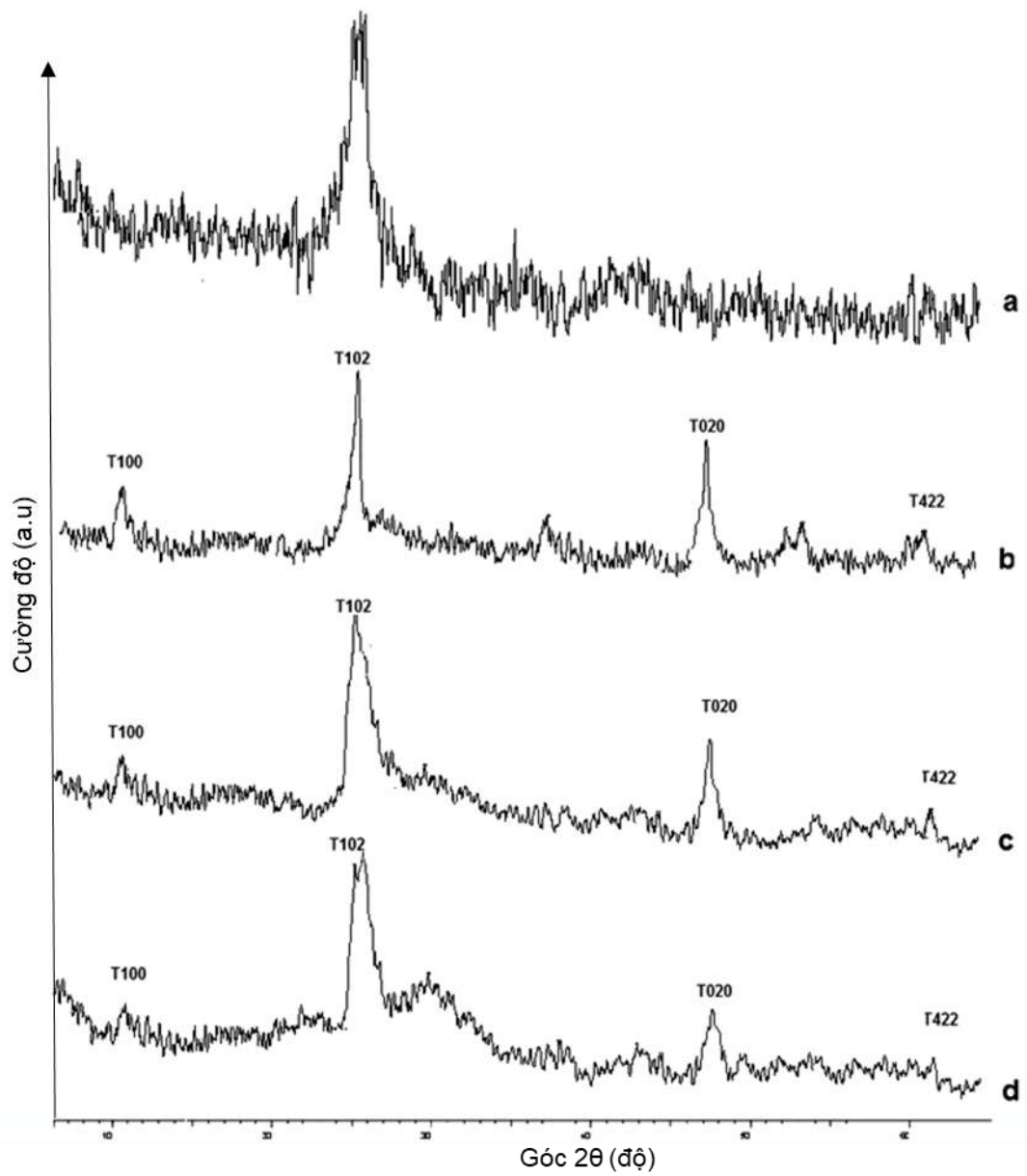
Kết quả chụp phổ FTIR của ống TNTs, MWCNTs và MWCNTs/TNTs được thể hiện trên hình 3.26. Theo kết quả thu được, đỉnh hấp thụ của 3 mẫu trên đạt giá trị  $3.421\text{ cm}^{-1}$  là do sự dao động hóa trị của nhóm  $\text{-OH}$  trên bề mặt, và đỉnh hấp thụ đạt  $1.634\text{ cm}^{-1}$  có thể là do sự dao động biến dạng của các phân tử hấp phụ  $\text{H}_2\text{O}$  [99], đỉnh  $1.383\text{ cm}^{-1}$  chịu ảnh hưởng của liên kết  $\text{C-OH}$  và đỉnh  $1.132\text{ cm}^{-1}$  là do liên kết  $\text{C-O}$ , qua đó có thể thấy rằng sự có mặt của các nhóm chức có chứa oxy sẽ ảnh hưởng đến việc tạo thành vật liệu nanocomposit giữa MWCNTs và TNTs [100]. Theo kết quả thu được khi chụp riêng ống TNTs, các ống TNTs đã hiển thị các dải hấp phụ trong khoảng  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , kết quả này được cho là do liên kết  $\text{Ti-O}$  và cầu nối  $\text{Ti-O-Ti}$  gây ra [101]. Còn đối với mẫu nanocomposit MWCNTs/TNTs (1/10) thì đỉnh  $463\text{ cm}^{-1}$  có cường độ mạnh hơn đỉnh tương ứng của mẫu TNTs, đỉnh hấp thụ này có thể do sự kết hợp của  $\text{Ti-O-Ti}$  và  $\text{Ti-O-C}$ , điều này cho thấy các liên kết hóa học đã được hình thành giữa MWCNT và TNT sau quá trình thủy nhiệt [102]. Vì vậy, kết quả TEM và FTIR đã cho thấy là vật liệu composit MWCNTs/TNTs gắn kết với nhau.



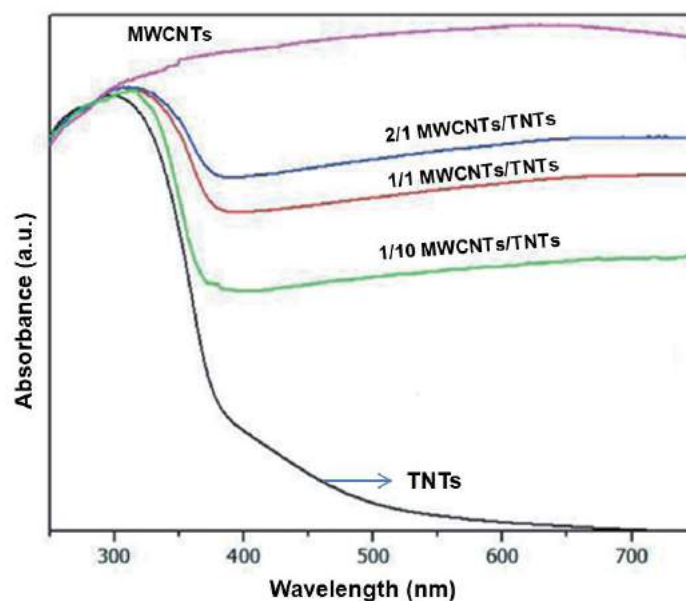
**Hình 3.26: Phổ FTIR của ống TNTs, MWCNTs và MWCNTs/TNTs**

Hình 3.27 trình bày kết quả chụp XRD của các mẫu MWCNTs, TNTs và MWCNTs/TNTs sau khi ủ 400°C trong 5 giờ. Quan sát kết quả chụp XRD của các mẫu chúng ta có thể thấy các đỉnh XRD mở rộng vì đó là kích thước của ống nano. Đỉnh (pic) đặc trưng của MWCNTs tương ứng với pic xuất hiện ở  $2\theta = 25^\circ$  (như hình 4a) [44, 103]. Còn các mẫu TNTs và composit MWCNTs/TNTs có các pic chủ yếu xuất hiện ở  $2\theta$  lần lượt là  $10.8^\circ$ ,  $24.8^\circ$ ,  $48.1^\circ$  và  $62.6^\circ$ , tương ứng với sự tồn tại của pha titanat (100), (102), (020) và (422) [104]. Từ kết quả chụp phổ XRD của các mẫu thể hiện trên hình 3.27 b, d, chúng ta có thể nhận thấy cấu trúc của các ống TNTs và xúc tác MWCNTs/TNTs là gần giống nhau. Kết quả này chỉ ra rằng không có sự khác biệt về cấu trúc tinh thể của TNTs trước và sau khi kết hợp với MWCNTs.





**Hình 3.27: Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác (a) MWCNTs; (b) TNTs; (c) 1/10 MWCNTs/TNTs và (d) 1/1 MWCNTs/TNTs**



**Hình 3.28: Phổ UV-VIS-DRS của xúc tác MWCNTs/TNTs**

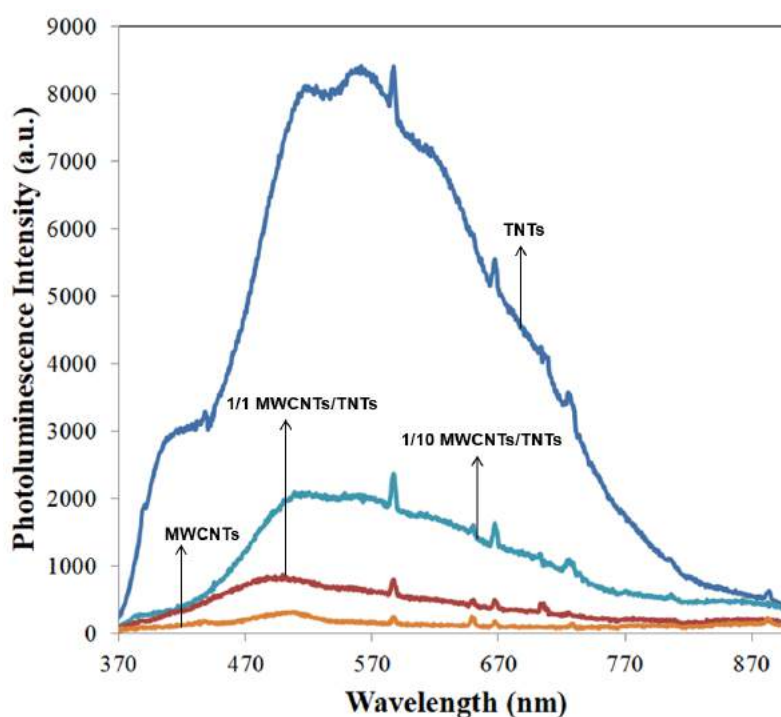
Từ hình 3.28 chúng ta có thể nhận thấy rằng tất cả các mẫu đều có sự hấp thụ cường độ mạnh ở khoảng 400 nm, tương ứng với sự hấp thụ đặc trưng của  $\text{TiO}_2$ . Việc kết hợp của MWCNTs vào trong TNTs gây ra sự mở rộng vùng hấp thụ theo hướng dịch chuyển sang màu đỏ trong dải quang phổ. Năng lượng vùng cấm chính xác của các mẫu được tính toán bằng cách sử dụng phương pháp toán học từ mô hình Kubelka-Munk. Kết quả được trình bày trên bảng 3.3

**Bảng 3.3. Năng lượng vùng cấm chính xác của các mẫu được tính toán bằng phương pháp toán học từ mô hình Kubelka-Munk**

Xúc tác	Năng lượng vùng cấm (eV)
TNTs	3,26
1/10 MWCNTs/TNTs	3,21
1/1 MWCNTs/TNTs	3,08
2/1 MWCNTs/TNTs	3,05
MWCNTs	-

Kết quả từ bảng 3.3 cho thấy, năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác đã giảm xuống khi tăng hàm lượng MWCNTs. Rõ ràng có có hiệu ứng hiệp trợ giữa TNTs và MWCNTs.

Để hiểu rõ hơn về hiệu ứng hiệp trợ giữa  $\text{TiO}_2$  và MWCNTs, phổ huỳnh quang (PL) đã được sử dụng để khảo sát cấu trúc bề mặt và trạng thái kích thích cũng như khả năng tái tổ hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh trong lúc xúc tác quang được chiếu xạ, photon sẽ được phát ra và kết quả là sự phát quang và được ghi nhận bằng phổ PL [105].



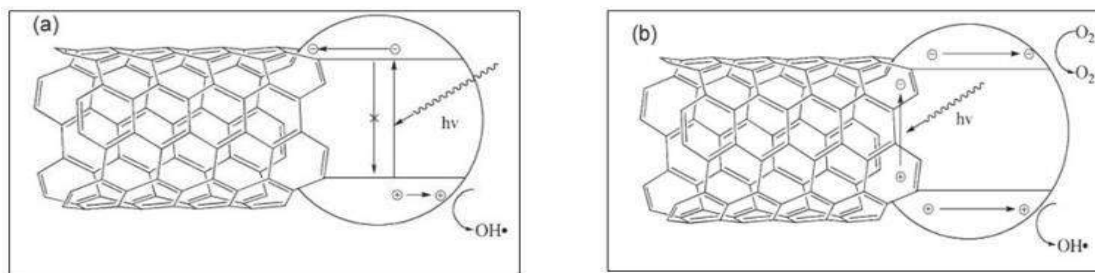
**Hình 3.29: Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác**

Hình 3.29 chỉ ra phổ huỳnh quang của MWCNTs/TNTs với tỷ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs khác nhau. Các bước sóng kích thích được xác định là 266nm và TNTs tinh khiết cho thấy một đỉnh nhiễu xạ cao và rộng khoảng 500 nm, trong khi đó, không có hiện tượng phát quang của MWCNTs được quan sát trong khoảng 450-700 nm. Cường độ phát quang của vật liệu tổng hợp MWCNTs/TNTs giảm với việc tăng hàm lượng MWCNTs cho thấy hiện tượng tái tổ hợp  $e^-$  và  $h^+$  trong hệ xúc tác MWCNTs/TNTs

đã giảm đi so với TNTs tinh khiết. Nói cách khác, sự kết hợp của MWCNTs và TNTs góp phần nâng cao hoạt tính quang hoá của TNTs[106, 107]. Tuy nhiên, cơ chế về hiệu ứng hiệp đồng giữa hai vật liệu trên còn chưa được rõ ràng. Đến nay có 2 cơ chế khác nhau đã được đề xuất để giải thích vai trò của MWCNTs trong việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ .

**Cơ chế 1.** Hoffmann và các cộng sự [108] cho rằng khi một photon ánh sáng có năng lượng cao được hấp thụ bởi  $\text{TiO}_2$ , nó kích thích một điện tử chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn của vật liệu, để lại lỗ trống trong vùng hóa trị. Sau đó, các điện tử này chuyển từ vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$  sang MWCNTs, lỗ trống còn lại trên  $\text{TiO}_2$  tham gia vào phản ứng oxy hóa khử. Theo cơ chế này, MWCNTs làm giảm sự tái hợp của điện tử và lỗ trống trong vật liệu. Cơ chế này được minh họa trên hình 3.30a.

**Cơ chế 2.** Wang và cộng sự [109] cho rằng MWCNTs đóng vai trò là chất hấp thụ photon, nó sinh ra các điện tử và lỗ trống khi hấp thụ các photon. Các điện tử và lỗ trống này được hấp phụ bởi các phân tử O (trên  $\text{TiO}_2$ ) tạo thành các gốc oxy hóa mạnh (*superoxide*) tham gia phản ứng với các phân tử nước bị hấp phụ và tạo thành các gốc hydroxyl ( $\text{OH}^*$ ). Trong cơ chế này, MWCNTs giúp vật liệu hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Cơ chế này được minh họa trên hình 3.30b.



**Hình 3.30: Cơ chế đề xuất giải thích hiệu ứng hiệp trợ giữa  $\text{TiO}_2$  và MWCNTs: (a) cơ chế dẫn truyền điện tử [108] và (b) cơ chế hấp thụ photon [109].**

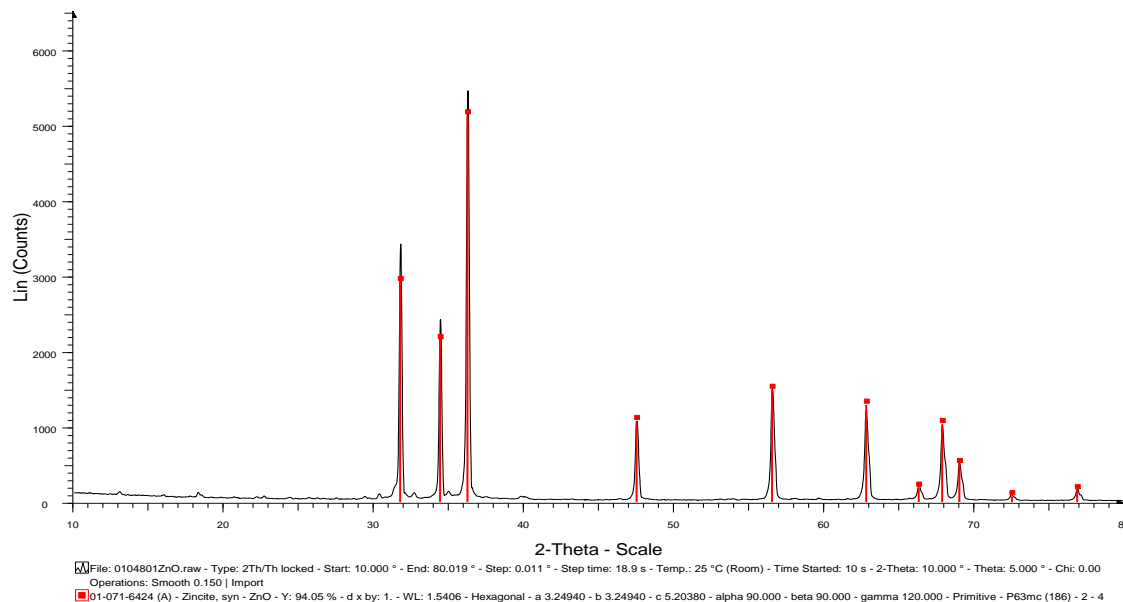
### **3.2.2. Tổng hợp xúc tác TNTs/ZnO**

#### **3.2.2.1. Nghiên cứu tổng hợp xúc tác TNTs/ZnO**

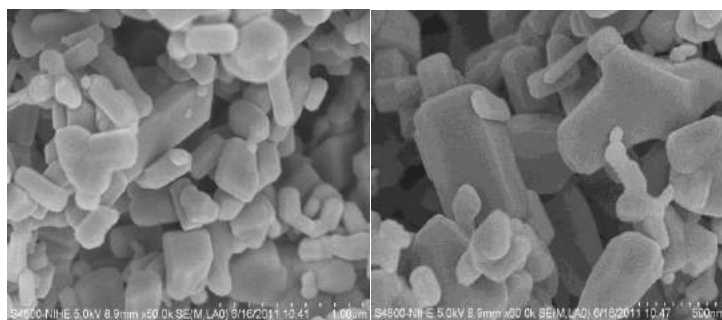
Trong nghiên cứu này, tổ hợp ZnO-NF/ZnO-TM được sử dụng với vai trò là chất độn, với mục đích giảm hàm lượng TNTs trong xúc tác mà vẫn thu được hoạt tính và độ bền như mong muốn. Như đã trình bày trong phần thực nghiệm, phương pháp tổng hợp tổ hợp ZnO-NF/ZnO-TM được kế thừa từ các nghiên cứu hệ thống của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hoá dầu [102]. Vì vậy, trong khuôn khổ Luận án, chúng tôi chỉ tập trung khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất độn ZnO-NF/ZnO-TM đến hoạt tính của xúc tác TNTs/ZnO.

Cấu trúc tinh thể, hình dạng và kích thước của ZnO nguyên liệu, sử dụng trong các nghiên cứu qui mô phòng thí nghiệm, có xuất xứ Sigma – Aldrich lần lượt được trình bày trong hình 3.31 và 3.32.

Kết quả trên hình 3.31 cho thấy, ZnO nguyên liệu có giản đồ pha trùng với phổ chuẩn của ZnO wurzit (Joint Committee on Powder Diffraction Standards\_ JCPDS\_ Card No. 36-1451). Theo đó các giá trị hằng số mạng  $a$ ,  $c$  lần lượt là 3,24Å và 5,21Å, tỉ số  $c/a = 1,608$ , các thông số này ứng với cấu trúc tinh thể lục lăng. Ngoài ra, đường nền phổ thấp chứng tỏ nguyên liệu sử dụng có độ tinh thể cao.



**Hình 3.31: Giải đồ XRD của ZnO nguyên liệu**



**Hình 3.32: Ảnh SEM nguyên liệu ZnO, xuất xứ Sigma-Aldrich**

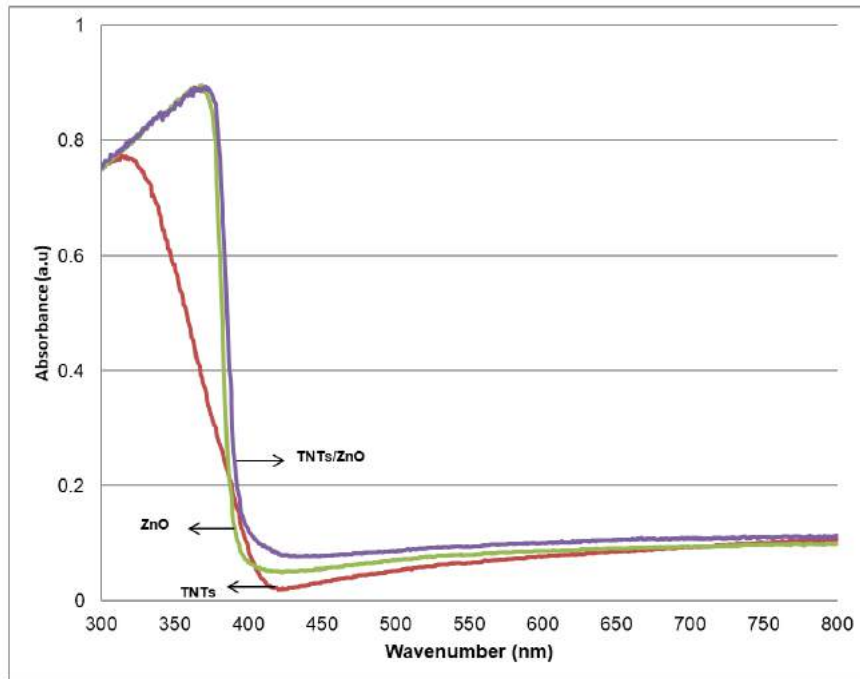
Như vậy, từ các kết quả phân tích về ZnO cho thấy, vật liệu ZnO có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp xúc tác. Hệ xúc tác hỗn hợp ZnO/TNTs đã được tổng với các hàm lượng phần trăm ZnO khác nhau, kết quả đánh giá sơ bộ hoạt tính xúc tác được trình bày trên bảng 3.4.

**Bảng 3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO trong tổ hợp TNTs/ZnO**

STT	Hàm lượng ZnO trong tổ hợp TNTs/ZnO	Độ chuyển hoá MB sau 30 phút (%)
1	100	55
2	0	85
3	90	89
4	80	89
5	70	89

Để sự so sánh có ý nghĩa khoa học, giá trị độ chuyển hoá được ghi nhận tại thời điểm phản ứng chưa đạt cân bằng, ở thời gian phản ứng 30 phút. Kết quả từ bảng 3.4 cho thấy, sử dụng ZnO-NF/ZnO-TM làm chất độn trong tổ hợp TNTs/ZnO không những không làm giảm hoạt tính xúc tác mà ngược lại giúp tạo ra xúc tác có hoạt tính cao hơn hoạt tính của từng thành phần riêng rẽ (trong mọi thực nghiệm đánh giá hoạt tính, khối lượng xúc tác sử dụng là như nhau). Điều này có thể được giải thích là do bản thân ZnO có hoạt tính quang hóa. Vì vậy, rất có thể sự kết hợp giữa TNTs và ZnO đã tạo ra hiệu ứng hiệp trợ làm tăng hoạt tính của xúc tác. Ngoài ra, quá trình quang xúc tác trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  phụ thuộc rất lớn vào tính chất bề mặt chất xúc tác, sự có mặt của ZnO (là một vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn, có khả năng hấp phụ tốt) sẽ góp phần cải thiện khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên bề mặt của hệ xúc tác mới, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng oxy hóa khử xảy ra.

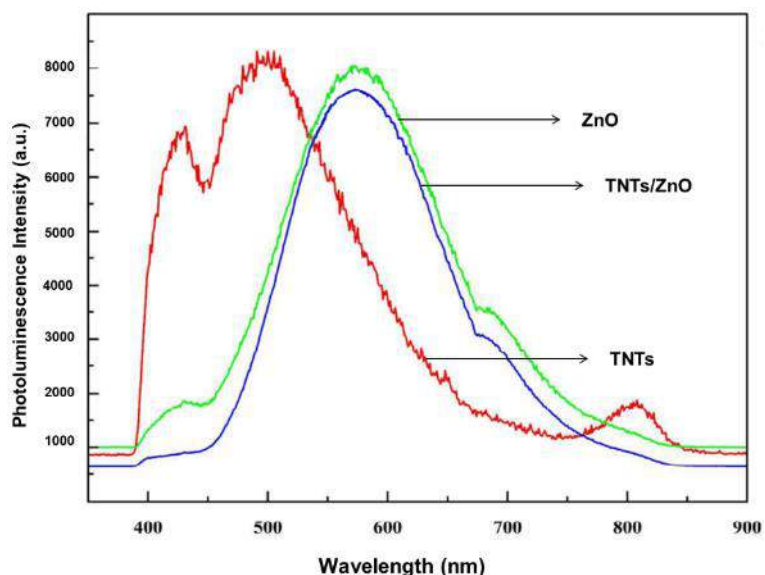
Do quá trình điều chế TNTs phức tạp hơn quá trình điều chế tổ hợp ZnO-NF/ZnO-TM nên theo kết quả trong bảng 3.4, hàm lượng chất độn được lựa chọn là 90% khối lượng trong xúc tác TNTs/ZnO.



**Hình 3.33: Phổ UV-Vis của mẫu xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$**

Từ hình 3.33 chúng ta có thể nhận thấy rằng, với 90% khối lượng ZnO trong tổ hợp  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , các mẫu ZnO và TNTs/ZnO đều có sự hấp thụ cường độ mạnh ở khoảng 385 nm, tương ứng với sự hấp thụ đặc trưng của ZnO. Tuy nhiên, việc kết hợp của ZnO vào trong TNTs ít nhiều đã gây ra sự mở rộng vùng hấp thụ theo xu hướng dịch chuyển sang màu đỏ trong dải quang phổ. Để đánh giá rõ hơn hiệu quả quang xúc tác của mẫu TNTs/ZnO, phổ huỳnh quang (PL) đã được sử dụng để khảo sát cấu trúc bề mặt và trạng thái kích thích cũng như khả năng tái tổ hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh trong lúc xúc tác TNTs/ZnO.





**Hình 3.34: Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác TNTs, TNTs/ZnO và ZnO**

Hình 3.34 cho thấy, các mẫu ZnO và TNTs/ZnO đều cho những pic nhiễu xạ ở cường độ cao tương ứng với bước sóng 585 nm. Tuy nhiên, cường độ phát xạ của xúc tác TNTs/ZnO đã giảm đi so với xúc tác TNTs và ZnO. Điều này có thể là do, ZnO là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm tương đương với  $\text{TiO}_2$  và có hoạt tính quang hóa. Năng lượng vùng dẫn của ZnO cao hơn năng lượng vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$ , năng lượng vùng hóa trị của ZnO nằm xen kẽ giữa vùng hóa trị và vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$ . Chính sự đan xen các mức năng lượng của 2 vật liệu bán dẫn đã tạo ra mức năng lượng trung gian, ZnO đóng vai trò như các bẫy  $h^+$  ngăn chặn khả năng tái kết hợp giữa  $e^-$  và  $h^+$ .

### 3.2.2.2. Chế tạo thử nghiệm xúc tác TNTs/ZnO

Thực nghiệm chế tạo xúc tác quang hóa TNs/ZnO bao gồm hai công đoạn chính:

- Công đoạn chế tạo ống  $\text{TiO}_2$  nano: Cho 52,5 g  $\text{TiO}_2$  thương mại và 7 lít dung dịch NaOH 10M vào thiết bị phản ứng thủy nhiệt. Tiến hành phản ứng ở  $130^\circ\text{C}$ , trong thời gian 3h. Sau phản ứng, rửa 3 lần bằng nước, tiến hành quá trình trao đổi ion với axit HCl 1M, sau đó, rửa lại 3 lần với nước về pH = 7, sấy ở  $80^\circ\text{C}$  trong 5h, rồi nung ở  $400^\circ\text{C}$  trong 2h. Tiến hành 5 mẻ thí nghiệm, như mô tả ở phần trên, thu được 257,8 g TNTs (hiệu suất thu hồi TNTs so với lý thuyết đạt 98,2%);

- Công đoạn chế tạo xúc tác TNTs/ZnO dạng bột: Cho 453 g ZnO thương mại và 53 g TNTs với tỷ lệ đã định vào nước, khuấy 30 phút để tạo huyền phù. Gia nhiệt hệ huyền phù đến 80°C. Chuẩn bị dung dịch muối  $Zn(NO_3)_2$  0,1M và dung dịch  $Na_2CO_3$  0,1M sao cho lượng ZnO qui đổi từ muối tương đương 24 g. Tiến hành nhỏ đồng thời dung dịch  $Zn(NO_3)_2$  0,1M và dung dịch  $Na_2CO_3$  vào huyền phù ZnO thương mại và TNTs với tốc độ nhỏ 6 ml/phút, điều chỉnh pH ở 7, tốc độ khuấy 100 vòng/phút, giữ nhiệt độ ở 80°C. Kết thúc quá trình nhỏ giọt, già hóa hỗn hợp ở 70°C trong 2 giờ. Lọc rửa, sấy ở 110°C trong 12h, nung ở 300°C trong 2h. Tiến hành chế tạo 3 mẻ ở cùng điều kiện thu được tổng cộng 1,57 kg chất khô, tương đương hiệu suất thu hồi so với lý thuyết đạt 98,7%.

### **3.2.2.3. Định hình xúc tác TNTs/ZnO**

Trên cơ sở kế thừa các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng tỷ lệ chất kết dính đến hoạt tính chất xúc tác  $TiO_2/MWCNTs$  và TNTs/ZnO của Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu [102], pseudo-boehmit, với hàm lượng 12% đã được lựa chọn làm chất kết dính cho các thực nghiệm tạo viên xúc tác TNTs/ZnO. Kết quả thu được là viên xúc tác TNTs/ZnO có diện tích bề mặt riêng đạt 108,5  $m^2/g$ ; độ bền cơ học đạt 50 N/cm. Xúc tác TNTs/ZnO có độ bền cơ học cao một phần nhờ chất kết dính pseudo-boehmit, phần khác là nhờ sự có mặt của hệ ZnO-NF/ZnO-TM cũng đóng vai trò như chất kết dính. Lượng xúc tác viên thu được sau quá trình ép viên 1,57 kg bột TNTs/ZnO (thêm 0,21 kg chất kết dính) là 1,66 kg TNTs/ZnO (hiệu suất thu hồi 93,0%).

Kết quả đo độ bền cơ học của các xúc tác sau khi được ngâm nước trong nhiều ngày được trình bày trong bảng 3.5. Rõ ràng, độ bền cơ học của các xúc tác hầu như không bị giảm theo thời gian sử dụng. Kết quả này cho thấy khả năng ứng dụng thực tiễn của xúc tác TNTs/ZnO trong môi trường nước.

**Bảng 3.5. Kết quả đo độ bền của các xúc tác TNTs/ZnO sau khi ngâm nước**

Thời gian ngâm nước (ngày)	Độ bền cơ học (N/cm)
0	50,00
4	48,93
10	45,33
20	43,05
30	39,77

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác TNTs/ZnO trong phản ứng phân huỷ MB cho thấy xúc tác có hoạt tính cao, với độ chuyển hoá MB ở 50 phút phản ứng lần lượt đạt giá trị 95,3% và 97,2 % (tính theo COD).

Kết quả phân tích đánh giá chỉ tiêu chất lượng của xúc tác TNTs/ZnO được trình bày trên bảng 3.6. Kết quả trong bảng 3.6 cho thấy, các xúc tác TNTs/ZnO chế tạo được có hoạt tính cao, có phương pháp sản xuất khá đơn giản, dễ dàng triển khai qui mô lớn.

**Bảng 3.6. Kết quả đánh giá chỉ tiêu chất lượng của xúc tác TNTs/ZnO**

Chỉ tiêu chất lượng	Kết quả
Diện tích bề mặt riêng BET, m <sup>2</sup> /g	101,3
Hàm lượng pha hoạt tính anatase (so với TiO <sub>2</sub> ), %	Chỉ chứa pha TiO <sub>2</sub> anatase
Độ chuyển hoá MB ở 50 phút, %	97,2

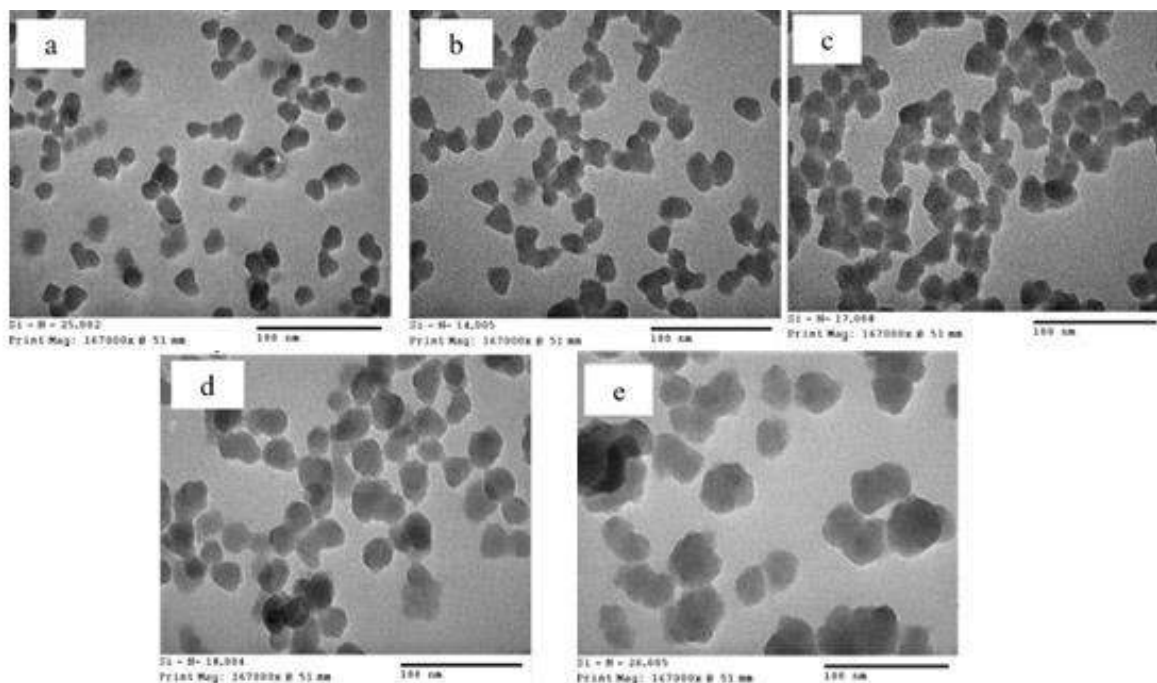
### 3.2.3. Tổng hợp xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Như đã trình bày trong phần tổng quan, sự kết hợp giữa TiO<sub>2</sub> và SiO<sub>2</sub> không những tăng cường hoạt tính quang hóa của TiO<sub>2</sub>, mà còn tăng cường thêm các tính chất vật lý của hệ xúc tác như độ bền cơ, tăng độ truyền quang. Ngoài ra, SiO<sub>2</sub> kích thước nano là một chất có khả năng kết dính tốt. Vì vậy, phủ pha hoạt tính TiO<sub>2</sub> lên bề mặt vật liệu thủy tinh, sử dụng sol silica làm tác nhân liên kết, nhằm tạo ra một chất xúc tác có hoạt tính cao, độ truyền quang lớn, bền cơ học và có thể ứng dụng linh hoạt trong nhiều hệ phản ứng khác nhau, sẽ được tập trung nghiên cứu.

### 3.2.3.1. Tổng hợp chất kết dính trên cơ sở sol nanosilica

#### a. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ TEOS

Ảnh hưởng của nồng độ TEOS đến tính chất sol silic được khảo sát trong khoảng từ 0,2 đến 0,6M. Kết quả chỉ ra trong hình 3.35.



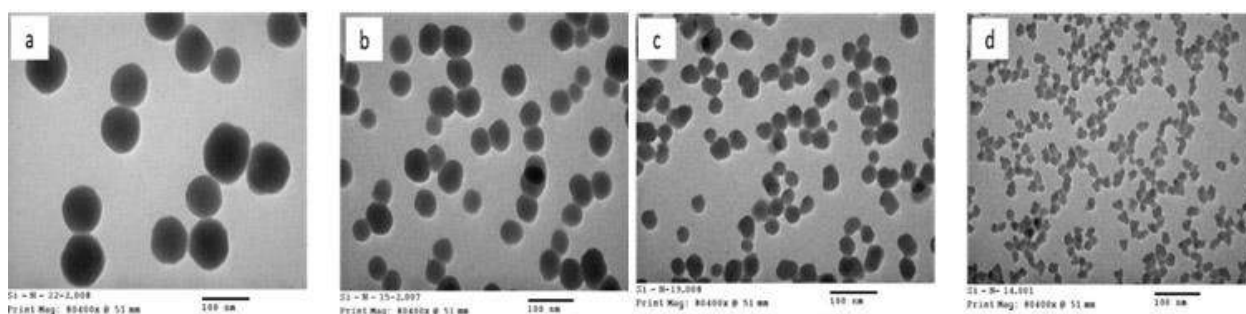
**Hình 3.35: Ảnh TEM của các mẫu sol silica ở nồng độ mol TEOS khác nhau: (a) 0,2M; (b) 0,4M; (c) 0,5M; (d) 0,6M; (e) 0,8M**

Ảnh TEM của các mẫu sol silic ở các nồng độ khác nhau cho thấy, kích thước hạt sol tỷ lệ thuận với nồng độ TEOS. Cụ thể, với nồng độ mol Si là 0,2M kích thước hạt tập trung chủ yếu ở khoảng 16,5 nm. Ở nồng độ mol Si cao hơn [Si]=0,4M, kích thước hạt của nano silica tăng lên 21,31 nm. Khi tăng nồng độ [Si]=0,5M, kích thước của hạt là 23,3 nm. Kích thước trung bình của hạt nano silica tiếp tục tăng lên 39,06 nmm và 40 nm khi nồng độ mol Si trong dung dịch tương ứng là 0,6M và 0,8M. Điều này có thể được giải thích như sau, khi tăng nồng độ Si tăng lên, tốc độ phản ứng của cả hai quá trình thủy phân và ngưng tụ tăng cũng được tăng lên đồng thời [110]. Do đó, lượng sản phẩm trung gian  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$  sẽ tăng lên nhanh chóng. Khi nồng độ sản phẩm trung gian đạt đến mức quá bão hòa, các phản ứng ngưng tụ diễn ra nhanh hơn, làm giảm

sự hình thành của mầm tinh thể. Hay nói cách khác, khi nồng độ silica càng cao, sol silica thu được có kích thước hạt lớn, số lượng hạt thu được ít. Từ ảnh TEM của các mẫu sol, chúng tôi nhận thấy, ở nồng độ  $[Si] = 0,4 \text{ M}$ , sol silica thu được chứa nhiều hạt, kích thước đồng đều. Do đó, sol silica có nồng độ  $0,4\text{M}$  được lựa chọn để khảo sát các yếu tố tiếp theo.

*b. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành sol silica*

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới kích thước hạt nano silica được khảo sát ở các nhiệt độ khác nhau như nhiệt độ phòng,  $45^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , và  $70^\circ\text{C}$ . Ảnh TEM của nano silica được tổng hợp ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau được trình bày trong hình 3.36.

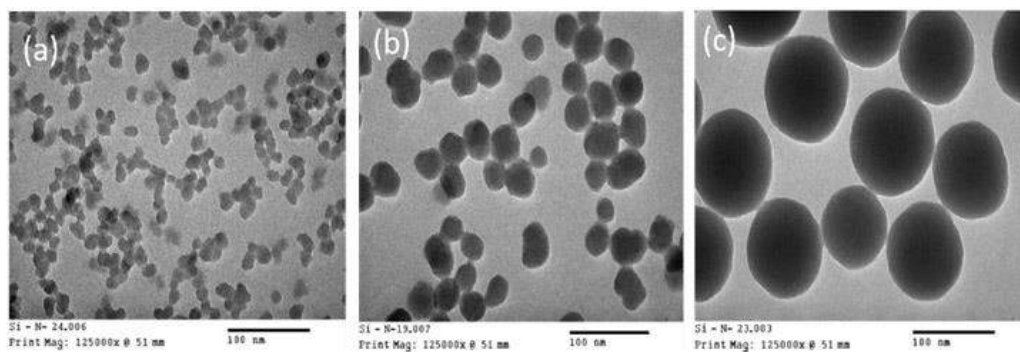


**Hình 3.36: Ảnh TEM của các mẫu sol silica tại các nhiệt độ phản ứng ( $^\circ\text{C}$ ) khác nhau: (a) nhiệt độ phòng; (b)  $45^\circ\text{C}$ ; (c)  $60^\circ\text{C}$ ; (d)  $70^\circ\text{C}$**

Qua kết quả của ảnh TEM cho thấy, kích thước hạt nano silica giảm khi nhiệt độ phản ứng tăng lên. Điều này là do, khi nhiệt độ phản ứng tăng sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc tạo mầm tinh thể, dẫn đến kích thước hạt trung bình giảm. Mẫu sol silica tổng hợp ở  $60^\circ\text{C}$  (Hình 3.36c) có kích thước hạt đồng đều, khoảng  $33 \text{ nm}$ , phân tán đồng đều. vì vậy, nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  sẽ được lựa chọn để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

*c. Ảnh hưởng của pH (hàm lượng chất xúc tác  $\text{NH}_3$ ) đến sự hình thành sol silica*

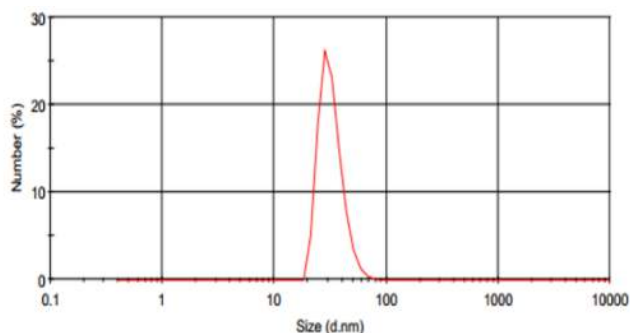
Ảnh hưởng của pH đến sự hình thành sol silica được trình bày trong hình 3.37.



**Hình 3.37: Ảnh TEM của các mẫu sol silica ở các nồng độ pH khác nhau:  
(a) pH=7; (b) pH=8; (c) pH=9**

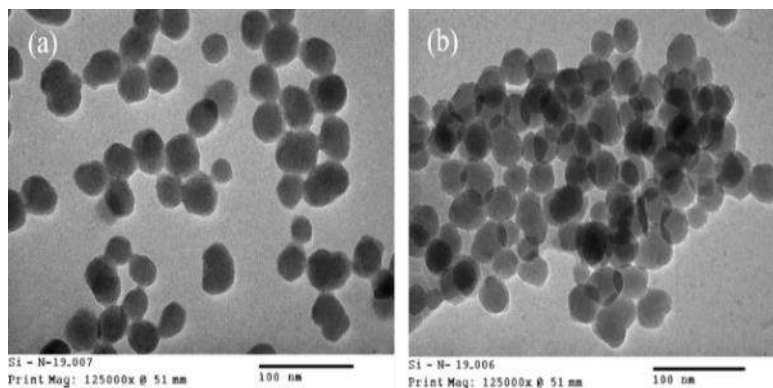
Ảnh TEM của các mẫu sol silica thu được khi tổng hợp ở các nồng độ pH khác nhau cho thấy, kích thước hạt tăng lên khi tăng giá trị pH. Điều này là do  $\text{NH}_3$  trong các phản ứng tổng hợp sol silica không những đóng vai trò làm chất xúc tác cho phản ứng thủy phân, mà còn thúc đẩy cho quá trình trùng hợp (ngưng tụ) diễn ra nhanh hơn, tạo nên những hạt sol có kích thước lớn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành sol silica. Khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao, sự bay hơi của  $\text{NH}_3$  diễn ra nhanh hơn, làm giảm kích thước hạt trung bình của sol silica.

Kết quả phân bố kích thước hạt được chỉ ra trong hình 3.38. Qua kết quả cho thấy, độ phân bố kích thước hạt nano silica (với nồng độ  $[\text{Si}] = 0,4\text{M}$ , pH=8, nhiệt độ phản ứng  $60^\circ\text{C}$ ) chủ yếu tập trung ở 32,28nm.



**Hình 3.38: Phân bố kích thước hạt của mẫu sol silica ở  $[\text{Si}] = 0,4\text{M}$ , pH=8, nhiệt độ phản ứng  $60^\circ\text{C}$**

Kết quả so sánh mẫu nano silica trước và sau khi nung ở 450°C được chỉ ra trong hình 3.39a và 3.39b.

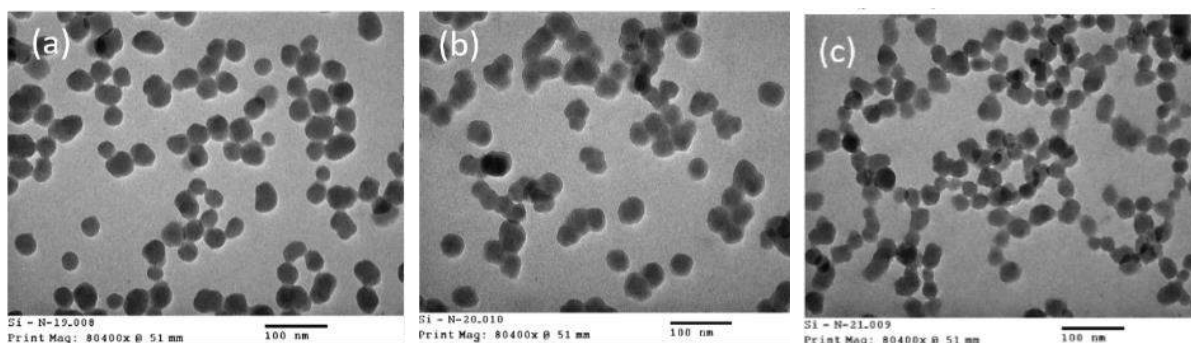


**Hình 3.39: Ảnh TEM của mẫu sol silica trước (a) và sau khi nung (b)**

So sánh ảnh TEM của các mẫu trước và sau khi nung ở cùng điều kiện (hình 3.39 a, b) ta thấy, kích thước hạt nano của mẫu silica trước và sau nung không thay đổi. Sau khi nung, các hạt có xu hướng co cụm lại với nhau tạo thành cụm lớn hơn.

*d. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến sự tạo thành sol silica*

Nghiên cứu về ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt khác nhau đến kích thước của hạt nano silica được chỉ ra trong hình 3.40. Mẫu nano silica được tổng hợp ở điều kiện  $[Si]=0,4M$ , nhiệt độ phản ứng 60°C, pH=8 và sử dụng các chất hoạt động bề mặt là PEG và PVP.

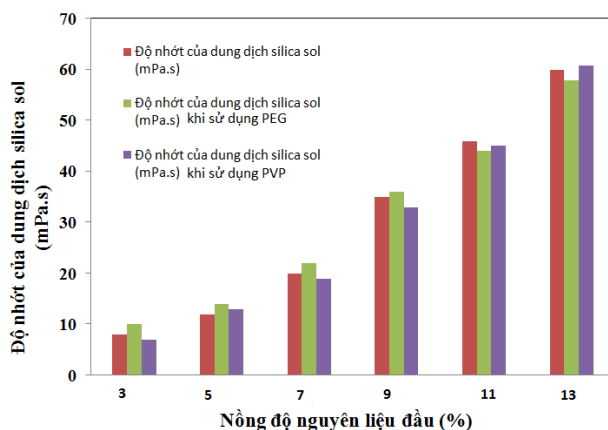


**Hình 3.40: Ảnh TEM của các mẫu sol silica khi: (a) Không có mặt của chất hoạt động bề mặt, (b) PEG 1000, (c) PVP K30**

Qua kết quả ảnh TEM cho thấy khi không có mặt của chất hoạt động bề mặt, kích thước trung bình của hạt nano silica khoảng 21,31nm. Kích thước trung bình của hạt

nano silica có tăng lên nhưng không đáng kể ở khoảng 25,03 nm, khi sử dụng chất hoạt động bề mặt là PEG 1000. Và khi sử dụng chất hoạt động bề mặt là PVP K30 kích thước trung bình của hạt nano silica là ở khoảng 22,28 nm. Sự khác nhau này không đáng kể, do vậy có thể kết luận rằng chất các chất hoạt động bề mặt này không ảnh hưởng đến kích thước của hạt nano silica trong quá trình tạo hạt.

Độ nhớt của dung dịch khi sử dụng các chất làm bền khác nhau được chỉ ra trong hình 3.41.



**Hình 3.41: Độ nhớt của dung dịch silica sol với các chất làm bền khác nhau**

Kết quả cho thấy khi nồng độ  $\text{SiO}_2$  trong dung dịch tăng thì độ nhớt của dung dịch cũng tăng. Ở cùng một nồng độ của nguyên liệu đầu với các chất làm bền khác nhau, độ nhớt của dung dịch tương đối bằng nhau. Điều này có thể thấy được với các chất làm bền khác nhau như PEG, PVP không ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch và kích thước hạt silica tạo thành.

Các kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất làm bền và nồng độ của hệ sol, trong giai đoạn làm ngừng phản ứng ngưng tụ và làm bền hệ sol, thông qua tính chất của hệ sol thu được, được trình bày trong bảng 3.7.



**Bảng 3.7. Ảnh hưởng của chất làm bền đến độ bền của sol**

Chất hoạt động bề mặt	Giá trị pH sau khi điều chỉnh	Nồng Si (M)	Độ bền sol (tháng)
Không có	7,9	0,40	$\leq 3$
PEG	7,8	0,41	$\geq 3$
PVP	7,9	0,42	$\geq 3$

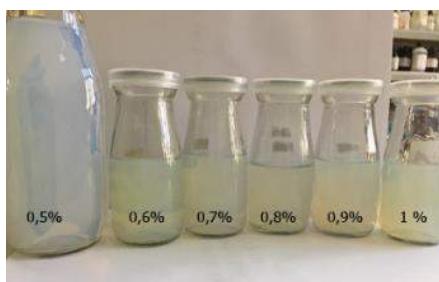
Từ kết quả bảng 3.7 cho thấy sự có mặt của chất hoạt động bề mặt làm tăng độ bền của sol. Khi không có chất hoạt động bề mặt, sau 3 tháng bảo quản, dung dịch đục và đông đặc lại, kích thước hạt sol tăng lên, khi có chất ổn định PEG và PVP sau 3 tháng các hạt silica có xu hướng ít co cụm lại với nhau hơn rất nhiều

Từ các kết quả trên cho thấy, điều kiện tối ưu để điều chế là nồng độ TEOS 0,4M, nhiệt độ phản ứng 60°C, pH=8, và thích hợp sử dụng chất hoạt động bề mặt PVP K30. Mẫu sol silica điều chế ở điều kiện tối ưu trên có các hạt kích thước khoảng 23 nm, phân tán tốt và phù hợp để tổng hợp vật liệu nanosilica cũng như ứng dụng làm chất kết dính.

### 3.2.3.2. Tổng hợp sol $TiO_2$

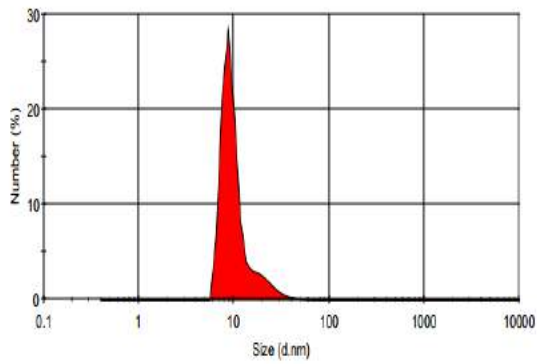
#### a. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng $TiO_2$

Trong nội dung này, ảnh hưởng của nồng độ  $TiO_2$  trong dung dịch phủ đến kích thước hạt và hình thái hạt sẽ được khảo sát. Cố định các điều kiện tổng hợp như: các mẫu được khuấy ở nhiệt độ thường, thời gian già hóa là 3 giờ ở 90°C. Sau khi mẫu được oxi hóa bằng  $H_2O_2$ , nhiệt độ hồi lưu là 97°C, thời gian hồi lưu mỗi mẫu là 30 giờ. Hàm lượng  $TiO_2$  được thay đổi từ 0,5 đến 1,0%. Hình ảnh các dung dịch sol titan ở các nồng độ khác nhau được trình bày trên hình 3.42.

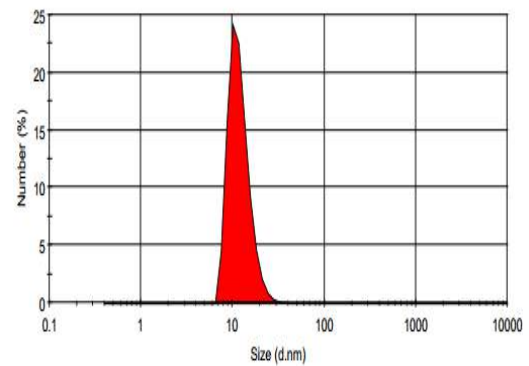


**Hình 3.42: Dung dịch sol  $TiO_2$  với các nồng độ %  $TiO_2$  khác nhau**

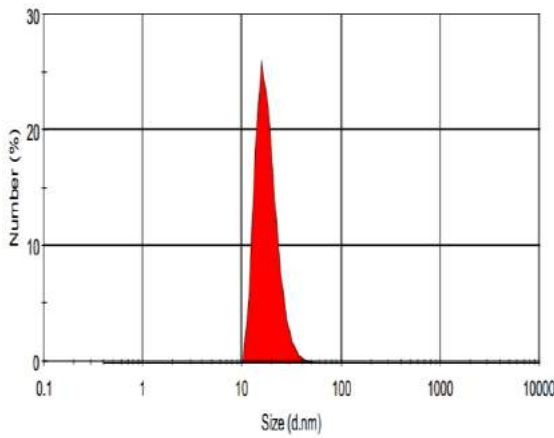
Kích thước hạt của các mẫu sol được trình bày trên hình 3.43.



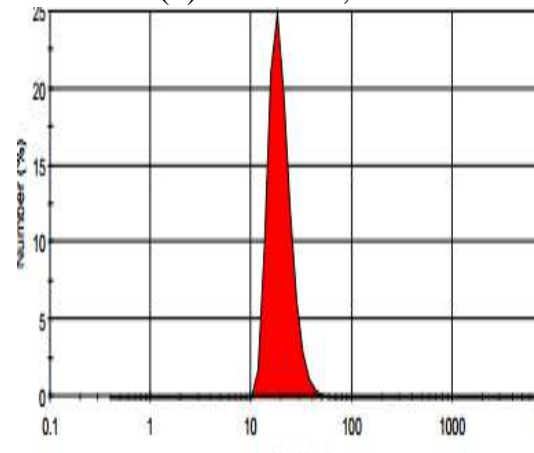
(a) Mẫu 0,6%



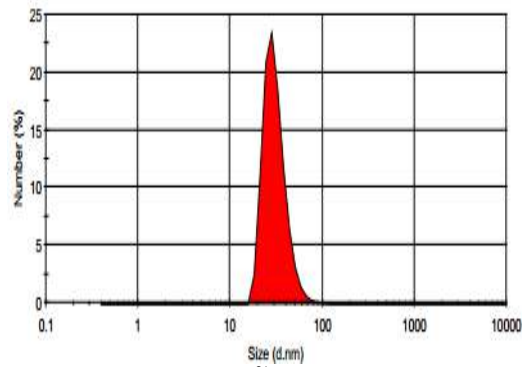
(b) Mẫu 0,7%



(c) Mẫu 0,8%



(d) Mẫu 0,9%



(e) Mẫu 1,0%

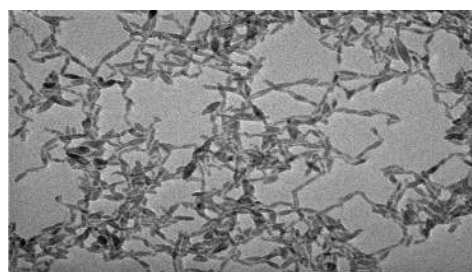
**Hình 3.43: Kích thước hạt của các mẫu sol điều chế ở các hàm lượng  $\text{TiO}_2$  khác nhau: a - 0,6%; b - 0,7%; c - 0,8%; d - 0,9%; e - 1,0%**

Qua kết quả về kích thước hạt nano  $\text{TiO}_2$  ở các nồng độ khác nhau cho thấy khi nồng độ  $\text{TiO}_2$  càng tăng thì kích thước của hạt cũng tăng lên. Cụ thể là: kích thước hạt tăng từ 10 nm đến 24 nm khi tăng nồng độ  $\text{TiO}_2$  từ 0,6% đến 1,0% Kết quả được thể hiện trong bảng 3.8.

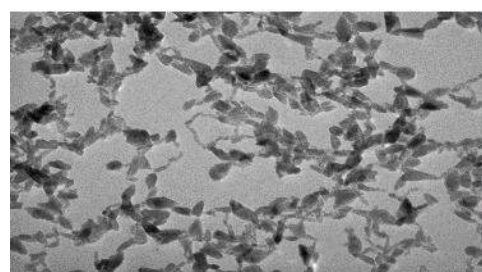
**Bảng 3.8. Kết quả đo phân bố kích thước hạt các mẫu điều chế ở các nồng độ  $\text{TiO}_2$  khác nhau**

Nồng độ $\text{TiO}_2$ (%)	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Kích thước hạt trung bình (nm)	10	12	17	22	24

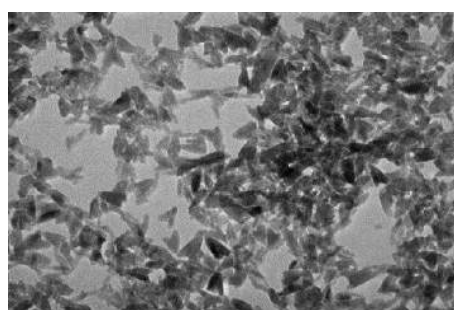
Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol được trình bày trong hình 3.44.



(a) Mẫu  $\text{C}\%_{\text{TiO}_2}=0,6\%$



(b) Mẫu  $\text{C}\%_{\text{TiO}_2}=0,7\%$



(c) Mẫu  $\text{C}\%_{\text{TiO}_2}=0,8\%$

**Hình 3.44: Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol  $\text{TiO}_2$ :**

**a - 0,6%; b - 0,7%; c - 0,8%**

Kết quả đặc trưng hình thái học của mẫu sol  $\text{TiO}_2$  bằng ảnh TEM cho thấy trong mẫu sol có hàm lượng chất rắn 0,6%, các hạt  $\text{TiO}_2$  hình thành chưa nhiều. Đối với mẫu

sol có hàm lượng chất rắn cao hơn, cụ thể là mẫu 0,7%, các hạt TiO<sub>2</sub> hình “hạt thóc” đã được hình thành rất nhiều, phân bố khá đồng đều trong dung dịch, với kích thước khoảng 12 nm. Khi hàm lượng chất rắn trong sol là 0,8% xuất hiện hiện tượng co cụm của các hạt. Vì thế hàm lượng TiO<sub>2</sub> là 0,7% được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

*b. Nghiên cứu ảnh hưởng giá trị pH của việc tạo thành gel Ti(OH)<sub>4</sub> tới sản phẩm cuối cùng*

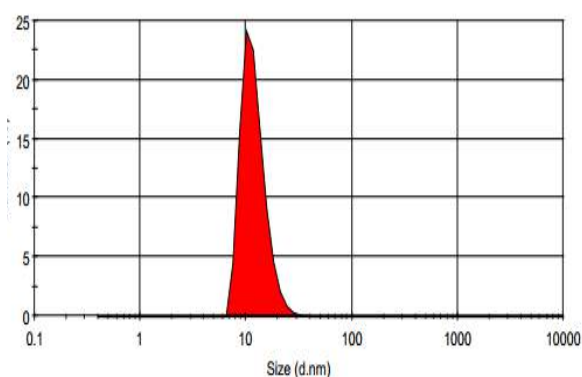
Để nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH tới việc tạo thành Ti(OH)<sub>4</sub> cũng như tới sự biến đổi TiO<sub>2</sub> sol peroxy, giá trị Ti(OH)<sub>4</sub> gel được nghiên cứu trong khoảng từ 3-10 bằng cách điều chỉnh lượng dung dịch NH<sub>3</sub> cho vào. Những gel này sau đó được oxi hóa bằng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và gia nhiệt hồi lưu để hình thành TiO<sub>2</sub> sol cần điều chế.

**Bảng 3.9. Ảnh hưởng giá trị pH của gel Ti(OH)<sub>4</sub> tới sản phẩm cuối cùng**

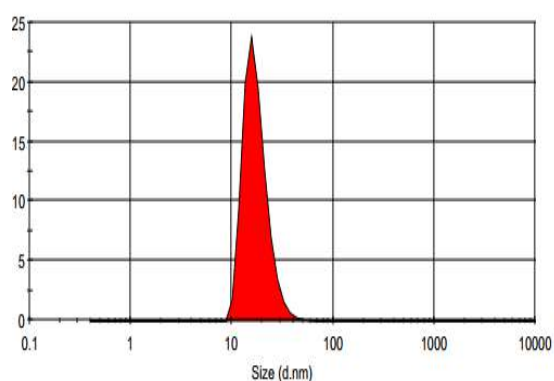
pH	Sản phẩm cuối cùng	pH	Sản phẩm cuối cùng
3	Không hình thành gel	7	Sol màu trong ổn định
4	Gel màu vàng trong	8	Sol màu trong ổn định
5	Gel màu vàng trong	9	Sol màu trong ổn định
6	Gel màu vàng trong	10	Sol màu trong ổn định

Bảng 3.9 cho thấy ảnh hưởng của pH tới tính chất vật lý của sản phẩm cuối cùng. Nhìn chung peroxy titan axit (sản phẩm trung gian khi thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) có màu vàng đặc trưng, vì thế màu sắc của tất cả sol và gel được điều chế ở các giá trị pH khác nhau đều khẳng định sự có mặt của peroxy titan axit trong dung dịch. Theo tài liệu tham khảo [111, 112], điểm đẳng điện của TiO<sub>2</sub> là ở trong phạm vi giá trị pH là từ 4,5 đến 6,8. Nếu giá trị pH lớn hơn điểm đẳng điện thì bề mặt của TiO<sub>2</sub> sẽ tích điện âm, và nếu giá trị pH là nhỏ hơn điểm đẳng điện thì bề mặt của TiO<sub>2</sub> sẽ tích điện dương. Tuy nhiên, nếu giá trị pH là xa điểm đẳng điện thì hạt TiO<sub>2</sub> sẽ chịu một lực điện nào đó và không thể hình thành gel [112].

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, khi giá trị pH nhỏ hơn 4, sự tạo thành gel bị hạn chế. Khi pH được điều chỉnh từ 4 đến 7 thì titan sẽ hình thành dạng  $Ti(OH)_2^{4+}$  nhưng không hình thành hạt  $TiO_2$  trong sản phẩm cuối cùng. Điều này là do, ở pH trung hòa, các hạt  $TiO_2$  được ổn định bằng lực đẩy lẫn nhau của các điện tích âm ở trên bề mặt của các hạt  $TiO_2$  và duy trì kích thước hạt của chúng. Tiếp tục nâng giá trị pH, kết quả cho thấy giá trị pH trong dung dịch  $Ti(OH)_4$  gel ít nhất phải bằng 8 để duy trì dung dịch  $TiO_2$  hòa tan ổn định. Tuy nhiên, khi giá trị pH của  $Ti(OH)_4$  gel quá cao, kích thước hạt của  $TiO_2$  sol của sản phẩm cuối cùng sẽ lớn do sự kết tụ các hạt. Kích thước hạt của các mẫu điều chế trong điều kiện pH khác nhau được chỉ ra từ hình 3.45 và 3.46.



**Hình 3.45: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở pH= 8**

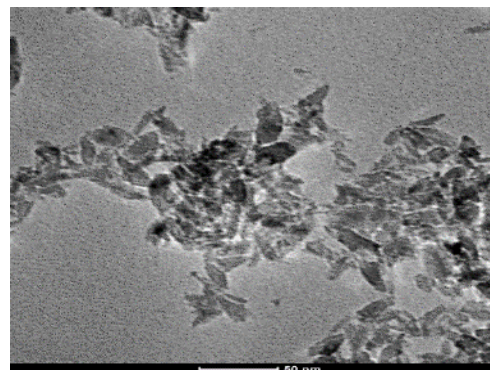
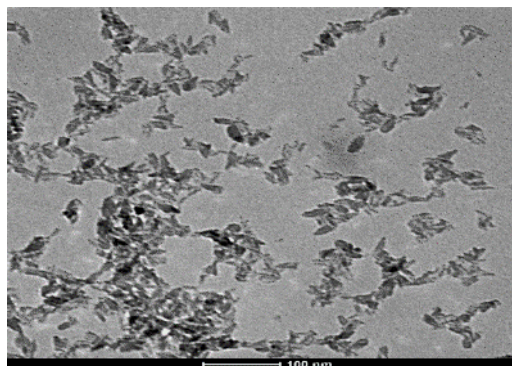


**Hình 3.46: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở pH= 9**

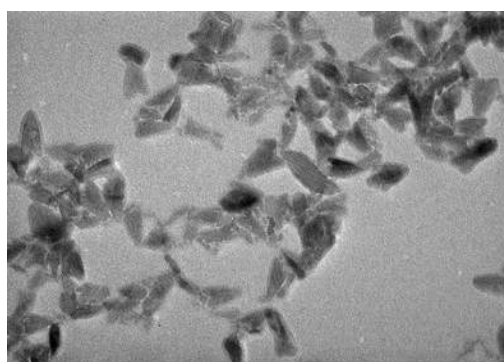
Từ giản đồ kết quả phân bố kích thước hạt của mẫu ở điều kiện điều chế với giá trị pH là 8 và 9, ta thấy kích thước của hạt tăng lên rõ rệt. Cụ thể, khi điều chế trong điều kiện pH là 8, kích thước hạt trung bình là 12 nm còn trong điều kiện pH là 9 kích thước hạt trung bình của hạt khoảng 17 nm. Do đó, giá trị pH là 8 là thích hợp để hình thành sol  $TiO_2$  trong với kích thước hạt nhỏ nhất.

### *c. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng*

Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình hình thành  $TiO_2$  đến kích thước và hình thái hạt được thể hiện trong hình 3.47 và 3.48.

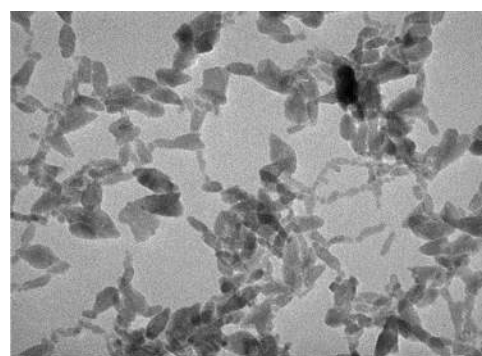


(a)



Print Mag: 125000x @ 51 mm

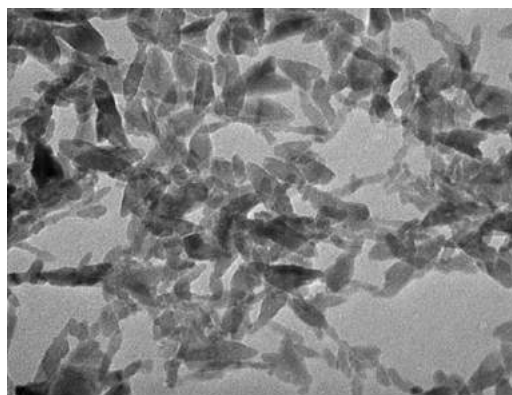
100 nm



Print Mag: 125000x @ 51 mm

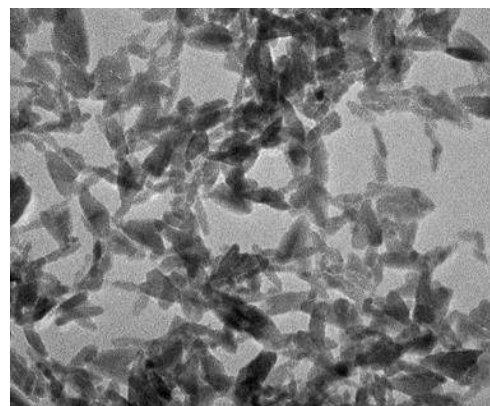
100 nm

(b)



Print Mag: 125000x @ 51 mm

100 nm



Print Mag: 125000x @ 51 mm

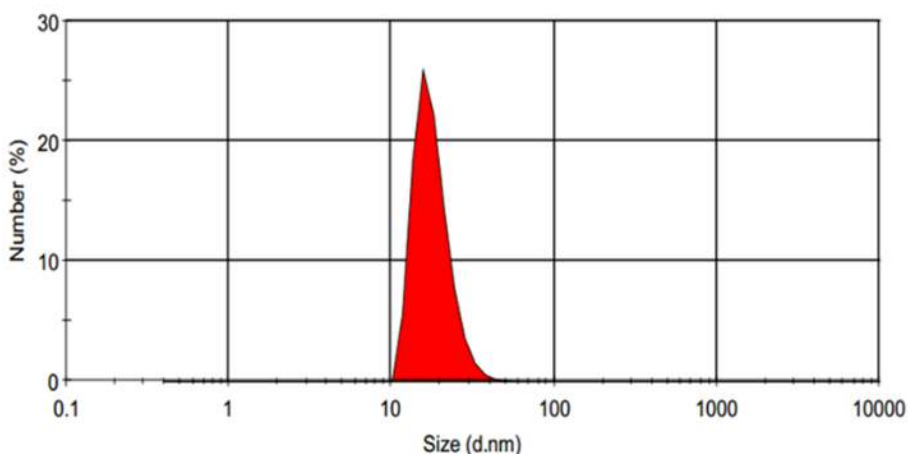
100 nm

(c)

**Hình 3.47: Ảnh TEM của mẫu điều chế ở nhiệt độ khác nhau: (a) 70°C; (b) 90°C; (c) 97°C (thời gian 30 giờ)**

Kết quả cho thấy ở 70°C, các hạt còn kết tụ lại với nhau, chưa hình thành rõ hình thái hạt TiO<sub>2</sub>; ở 90°C vẫn tồn tại nhiều cụm hạt với kích thước lớn; ở 97°C, thấy rõ các hạt nano TiO<sub>2</sub> có hình “hạt thóc”, phân tán đều và có kích thước khá đồng đều.

Kết quả đo phân bố kích thước hạt của mẫu trong điều kiện nhiệt độ phản ứng 97°C cho thấy kích thước hạt trung bình khoảng 12 nm. Như vậy, nhiệt độ phù hợp để hình thành TiO<sub>2</sub> là 97°C.

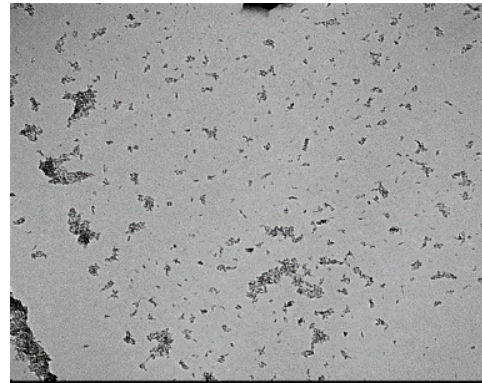
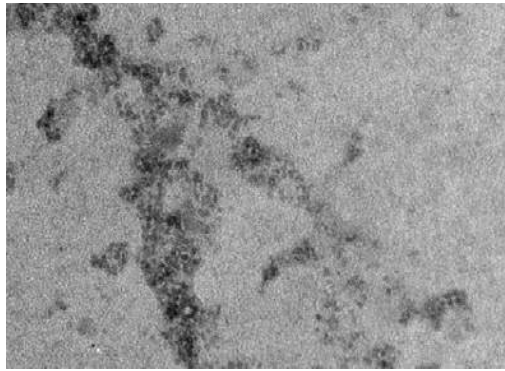


**Hình 3.48: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở 97°C (thời gian 30 giờ)**

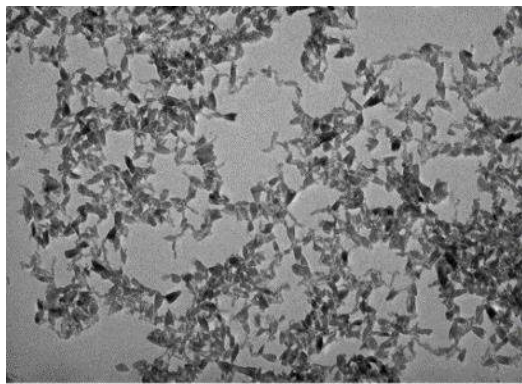
*d. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng*

Theo Natarajan Sasirekha và các cộng sự [113], các mẫu sol chỉ được hình thành sau ít nhất 12 giờ phản ứng. Các khảo sát sơ bộ của chúng tôi cho thấy, khi thời gian phản ứng là dưới 20 giờ, sol hình thành còn có màu vàng, chứng tỏ peroxo titan axit chưa chuyển hóa hết thành TiO<sub>2</sub> dạng tinh thể. Vì vậy ảnh hưởng thời gian phản ứng đến kích thước hạt sol TiO<sub>2</sub> đã được khảo sát trong khoảng từ 24 giờ đến 36 giờ.

Hình 3.49 trình bày ảnh TEM của các mẫu sol nano TiO<sub>2</sub> điều chế được khi thay đổi thời gian phản ứng (nhiệt độ phản ứng 97°C).

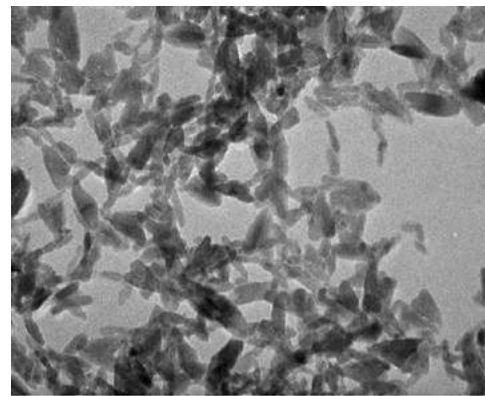


(a)



Print Mag: 39800x @ 51 mm

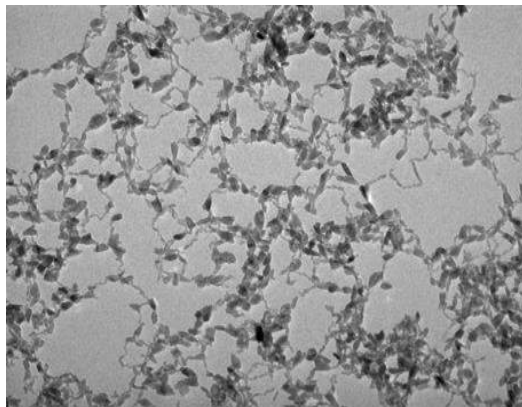
100 nm



Print Mag: 125000x @ 51 mm

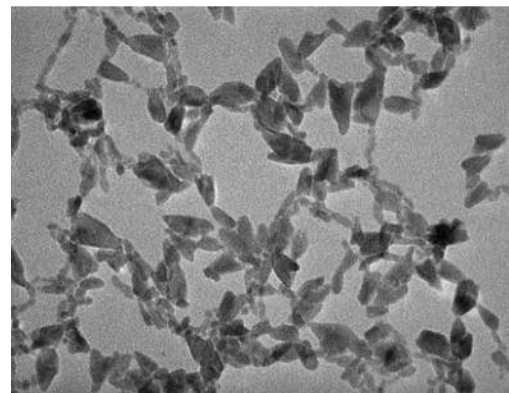
100 nm

(b)



Print Mag: 39800x @ 51 mm

100 nm



Print Mag: 125000x @ 51 mm

100 nm

(c)

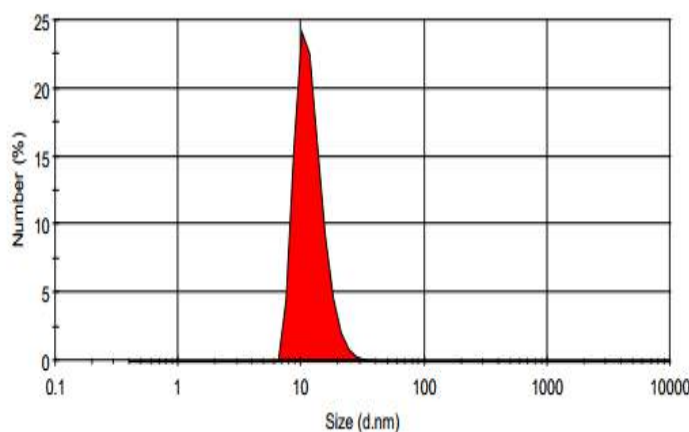
**Hình 3.49: Ảnh TEM của các mẫu sol nano TiO<sub>2</sub> điều chế ở các thời gian phản ứng khác nhau: a: 24h; b: 30h; c: 36h (97°C)**



Qua ảnh TEM của các mẫu điều chế được khi thay đổi thời gian phản ứng, ta thấy khi thời gian là 24 giờ các hạt tinh thể chưa hình thành rõ nét, khi thời gian phản ứng là 30 giờ và 36 giờ, có thể nhìn thấy các hạt tinh thể hình thành dạng “hạt thóc” và phân bố khá đồng đều trong dung dịch.

Vì vậy, thời gian hồi lưu 30 giờ là điều kiện thích hợp nhất cho quá trình tổng hợp sol  $\text{TiO}_2$ .

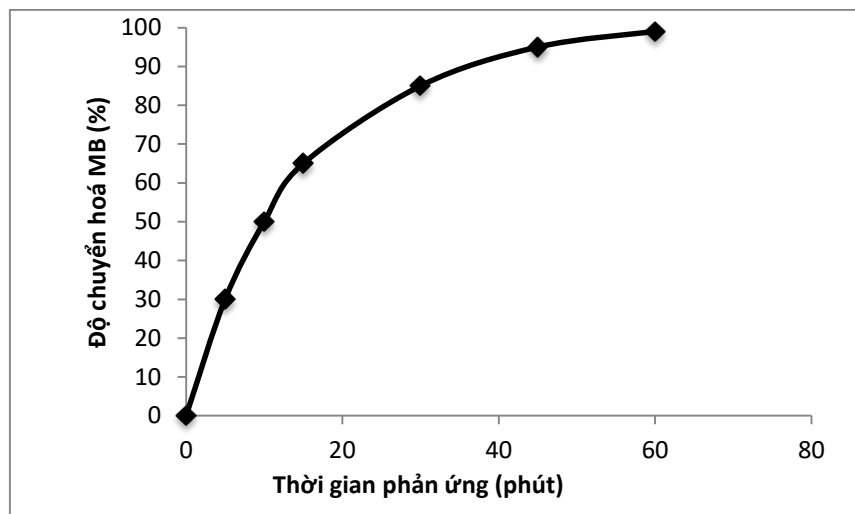
Qua việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp sol  $\text{TiO}_2$ , điều kiện tổng hợp thích hợp được lựa chọn là: hàm lượng %  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch 0,7%; giá trị pH của gel  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  thích hợp là 8; nhiệt độ phản ứng thích hợp là  $97^\circ\text{C}$  và thời gian phản ứng thích hợp là 30 giờ. Hình 3.50 là phân bố kích thước hạt của mẫu sol  $\text{TiO}_2$  được tiến hành trong các điều kiện trên. Hạt thu được có dạng “hạt thóc”, kích thước trong khoảng 12 nm, dung dịch sol thu được có màu xanh trong.



**Hình 3.50: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở 30 giờ**

*e. Đánh giá hoạt tính lớp phủ sol  $\text{TiO}_2$*

Sol  $\text{TiO}_2$  tổng hợp ở điều kiện thích hợp trên được đánh giá hoạt tính quang hóa của lớp phủ  $\text{TiO}_2$  trong phản ứng quang hóa oxy hóa MB dưới ánh sáng mặt trời, được trình bày trong hình 3.51.



**Hình 3.51: Hoạt tính quang hóa của lớp phủ sol TiO<sub>2</sub>**

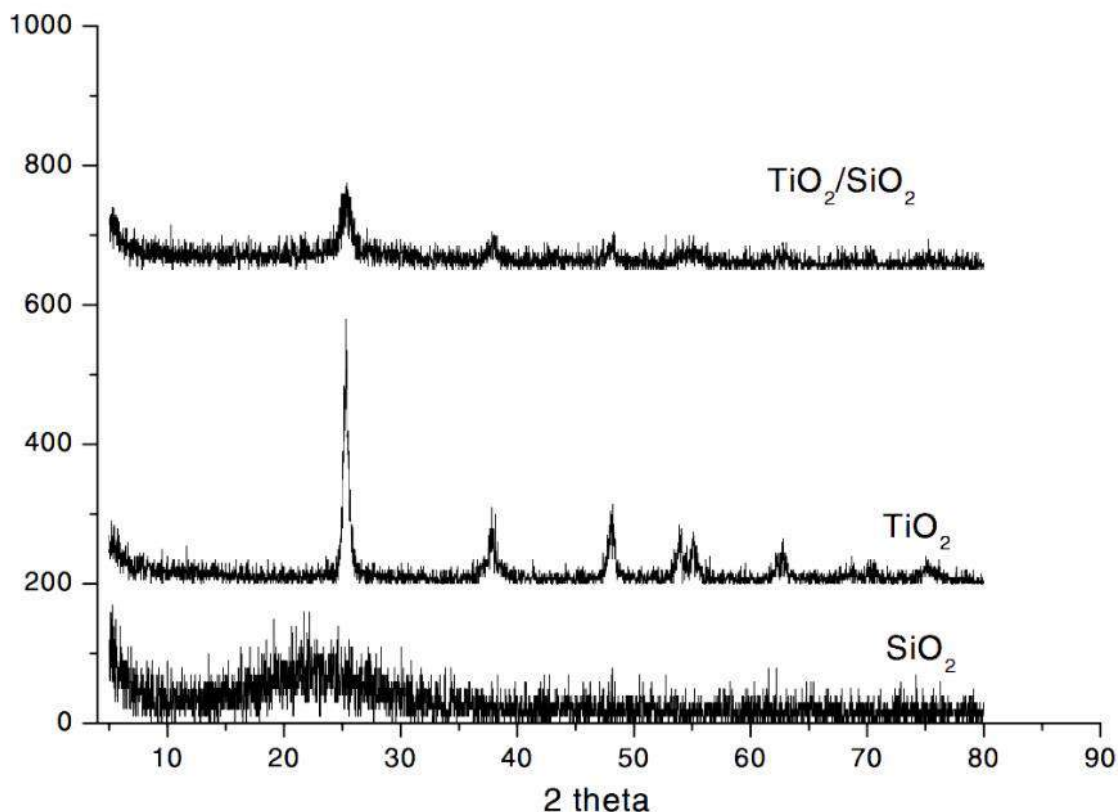
Kết quả cho thấy, lớp phủ TiO<sub>2</sub> có khả năng chuyển hoá đến 70% MB trong dung dịch, trong vòng 20 phút và chuyển hoá gần như hoàn toàn MB (độ chuyển hoá 99%) trong một giờ. Lặp lại thí nghiệm 5 lần ở điều kiện tương tự, thu được kết quả có độ lặp lại cao. Điều này cho thấy lớp phủ có hoạt tính quang oxy hoá dưới ánh sáng mặt trời và bền hoạt tính. Hơn nữa, việc tạo ra lớp phủ xúc tác trên bề mặt khá đơn giản, đặc biệt là không cần phải qua quá trình xử lý nhiệt cho lớp phủ đã làm tăng tính khả thi trong ứng dụng của sol TiO<sub>2</sub>.

Kết quả nghiên cứu đánh giá hoạt tính xúc tác của mẫu sol TiO<sub>2</sub> cho thấy xúc tác thể hiện hoạt tính trong phản ứng quang oxy hóa xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời. Từ kết quả này cho thấy, sol TiO<sub>2</sub> mở ra ứng dụng làm lớp phủ tự làm sạch, bằng phương pháp phủ đơn giản mà không cần qua quá trình xử lý nhiệt.

### 3.2.3.3. Tổng hợp xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

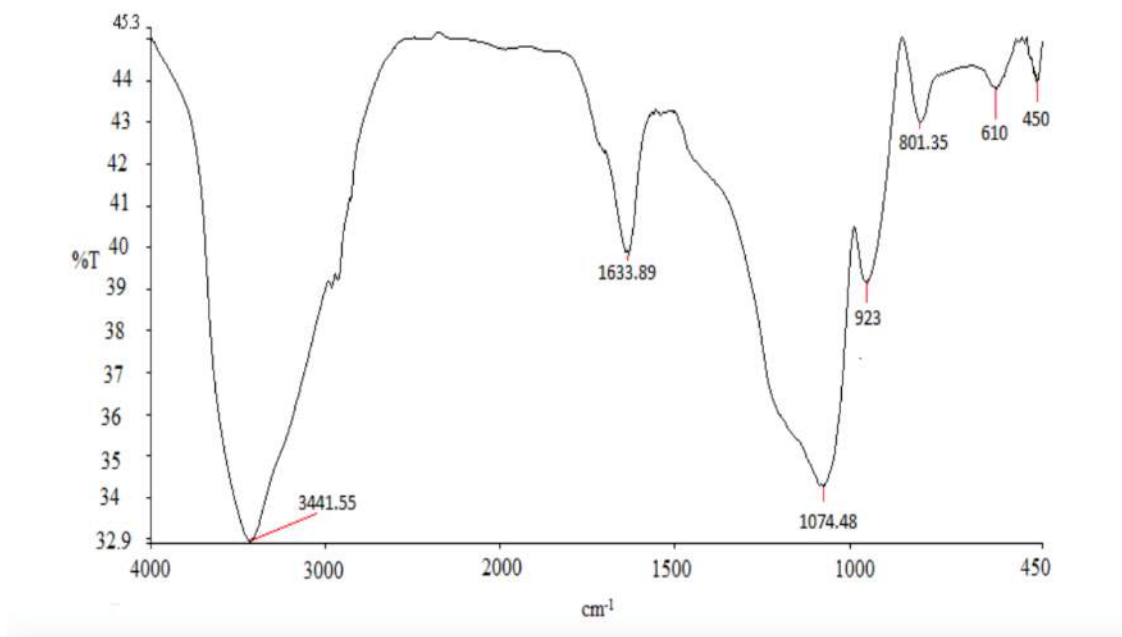
Xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> được tổng hợp trên chất nền là thanh thủy tinh có kích thước 100mm x 20mm x 2mm bằng phương pháp nhúng phủ. Đầu tiên, thanh thủy tinh được xử lý bề mặt bằng cách rung siêu âm trong nước cất, rửa sạch bằng axeton sau đó sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 1 giờ trước khi nhúng vào các dung dịch sol SiO<sub>2</sub>, và TiO<sub>2</sub> để tạo thành lớp 6 lớp xúc tác xen kẽ [114].

Giản đồ XRD của SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, và xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sau khi nung ở 500°C trong 30 phút được thể hiện trong hình 3.52.



**Hình 3.52: Giản đồ XRD của SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, và xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sau khi nung ở 500°C trong 1 giờ**

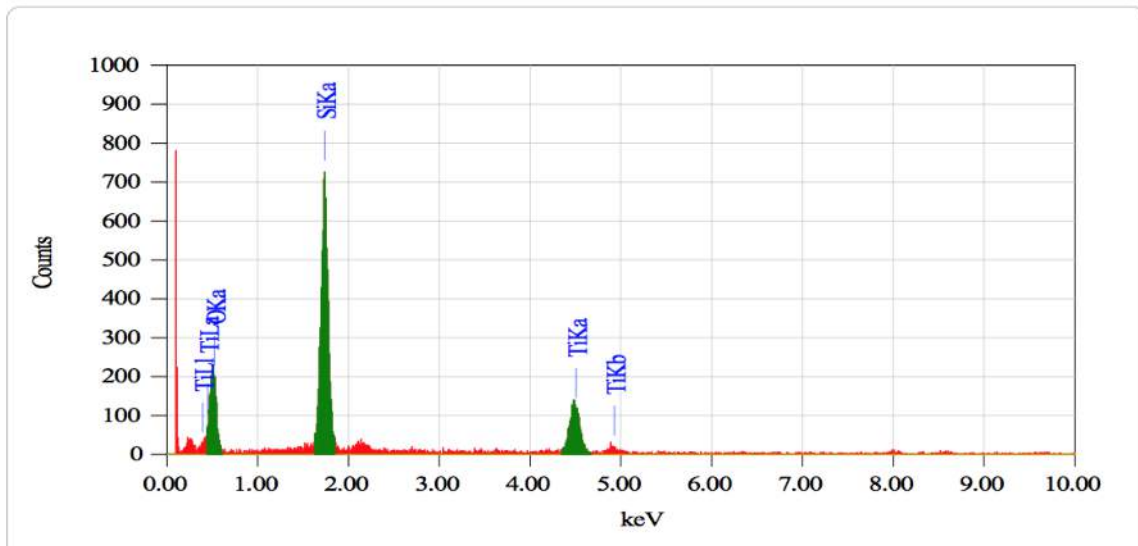
Theo số liệu từ nhiều công trình đã được công bố, pha rutil bắt đầu hình thành ở 600°C và TiO<sub>2</sub> anatase chuyển hoá hoàn toàn thành rutil ở nhiệt độ 900°C. Trong trường hợp này, xúc tác được nung ở 500°C sẽ không gây ra hiện tượng chuyển pha của TiO<sub>2</sub>. Giản đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> có một pic đặc trưng của TiO<sub>2</sub> dạng anatase với mặt phản xạ  $2\theta = 24,8^\circ$ . Bên cạnh đó, so sánh phổ của các mẫu TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> cho thấy, cấu trúc tinh thể TiO<sub>2</sub> trong xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> là tương tự nhau. Hay nói cách khác, cấu trúc của pha hoạt tính TiO<sub>2</sub> trong xúc tác TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> không bị thay đổi khi kết hợp với SiO<sub>2</sub>.



**Hình 3.53: Phổ FTIR của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  được ghi ở 4.000 - 450  $\text{cm}^{-1}$**

Phổ FTIR được ghi ở 4.000 - 450  $\text{cm}^{-1}$ . Đỉnh hấp thụ ở 1074  $\text{cm}^{-1}$  và 801  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết Si-O-Si và dao động giãn đối xứng của liên kết Si-O-Si. Dải hấp thụ rộng ở 1633  $\text{cm}^{-1}$  khớp với dao động biến dạng OH và được cho là do hiện tượng hấp thụ hoá học các phân tử nước. Đỉnh ở 3.441  $\text{cm}^{-1}$  với cường độ cao thể hiện dao động hoá trị của các nhóm -OH trên bề mặt. Dao động của nhóm Si-O-Ti được đặc trưng bởi đỉnh quan sát được ở 923  $\text{cm}^{-1}$ . Dải phổ quan sát thấy ở 450-610  $\text{cm}^{-1}$  là do sự kéo giãn liên kết Ti-O. Như vậy, phổ hồng ngoại của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  đã cung cấp đầy đủ các thông tin liên quan đến sự liên kết giữa các thành phần trong xúc tác. Hay nói cách khác  $\text{TiO}_2$  đã gắn kết thành công trên chất nền  $\text{SiO}_2$ .

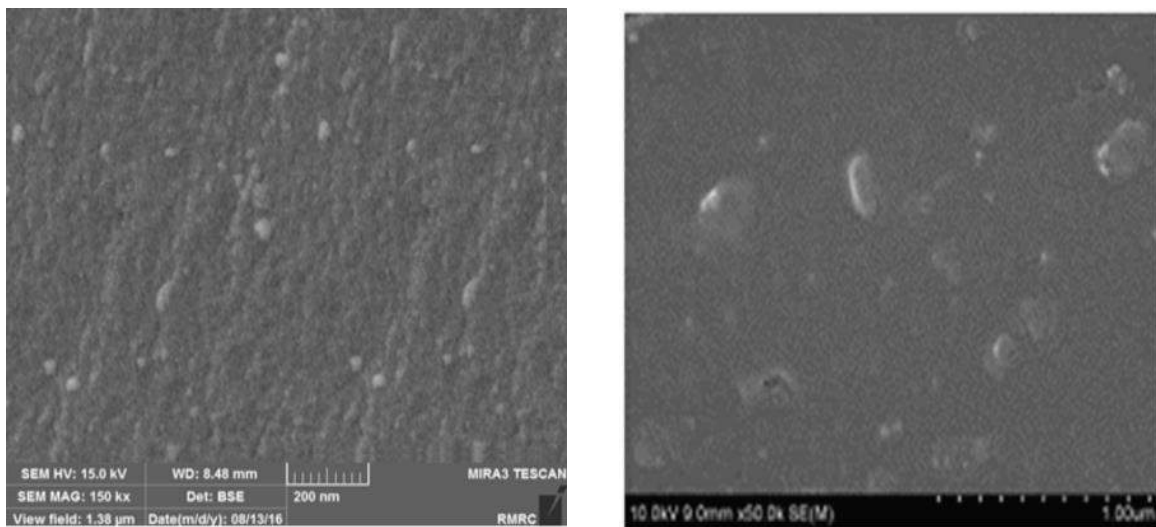
Để làm rõ thêm về điều này, thành phần xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  được đánh giá bằng phương pháp EDX, kết quả chỉ ra trên hình 3.54.



**Hình 3.54: Giải đồ EDX của mẫu xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Giải đồ EDX cho thấy, xúc tác thu được chủ yếu với sự có mặt của silic và titan. Kết quả này một lần nữa khẳng định phương pháp gắn kết hai thành phần sol titan và sol silica đã diễn ra thành công. Đồng thời, công đoạn xử lý chất nền trước khi nhúng phủ đạt yêu cầu.

Bề mặt vật liệu xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  được trình bày trong hình 3.55.

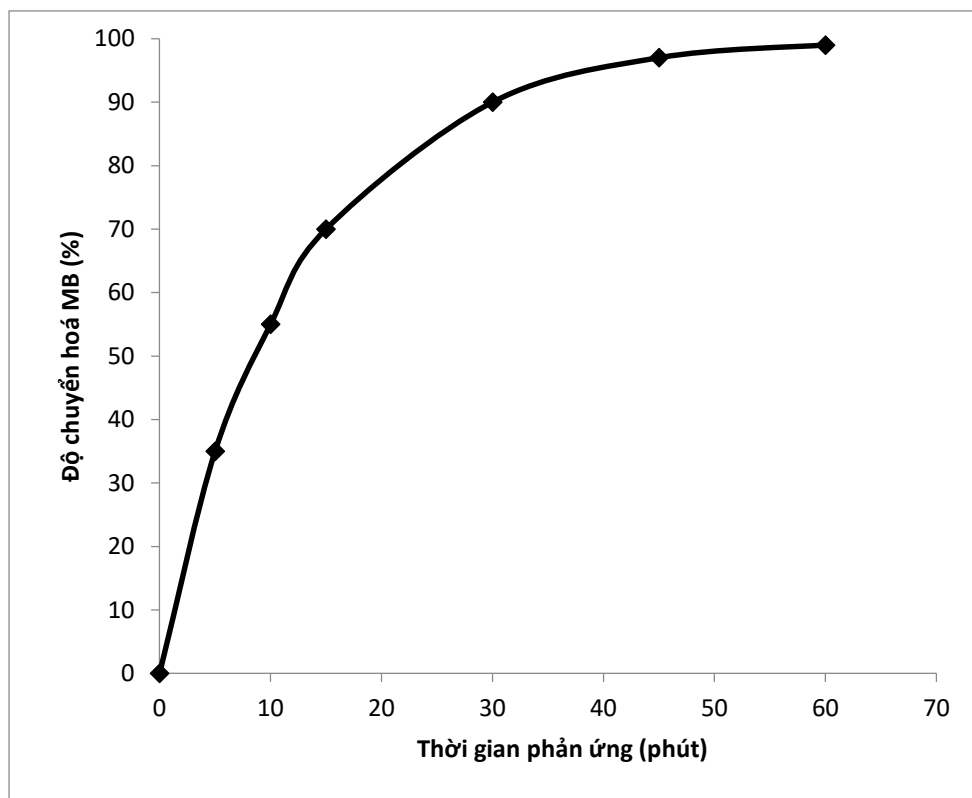


**Hình 3.55: Bề mặt vật liệu xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Ảnh SEM của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ở các độ phân giải khác nhau cho thấy, lớp màng thu được tương đối mịn, các hạt có kích thước đồng đều. Thành phần chủ yếu là  $\text{TiO}_2$ .

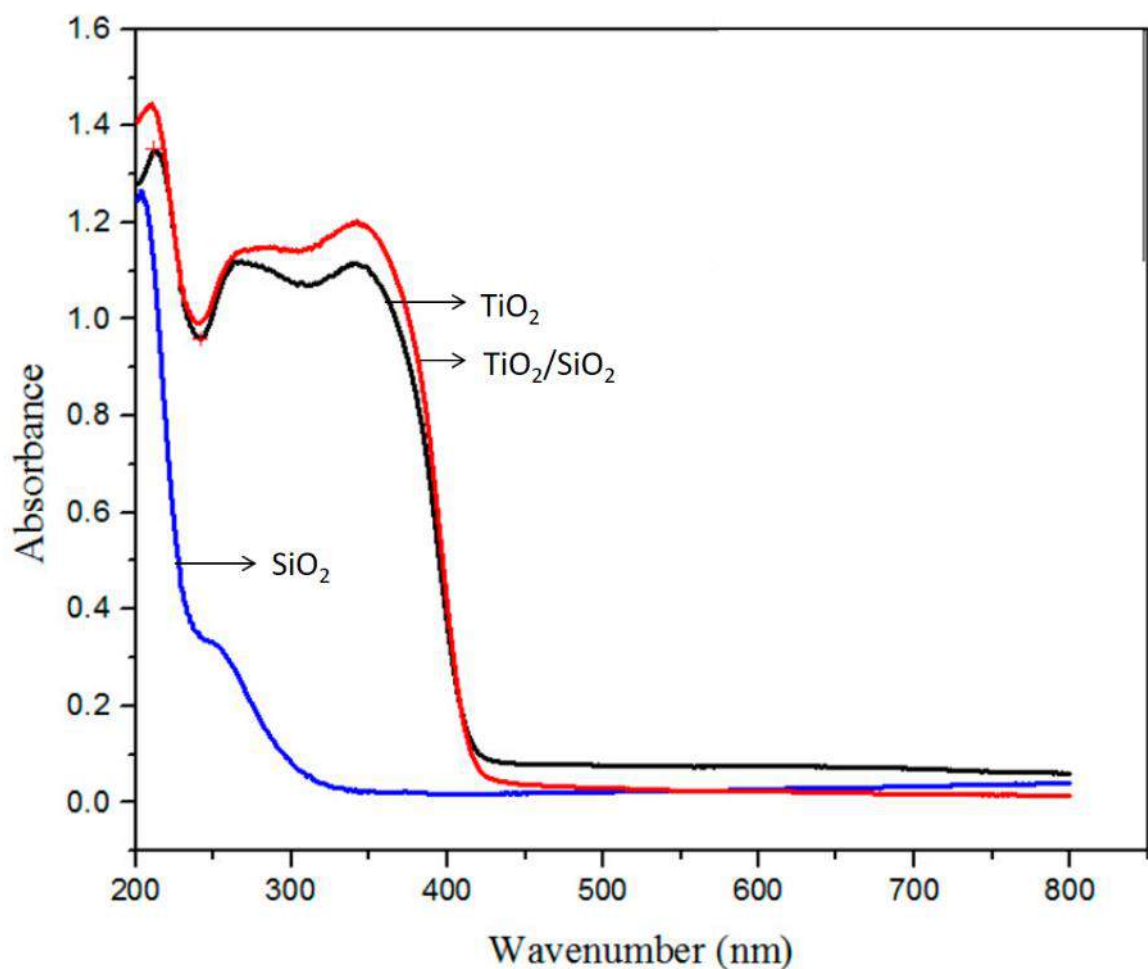
Điều này cho thấy, toàn bộ hệ thống các lớp phủ được phủ đồng đều, có độ kết dính cao đối với bề mặt chất nền. Hay nói cách khác, pha hoạt tính  $\text{TiO}_2$  đã được đưa thành công lên bề mặt vật liệu thủy tinh, sử dụng  $\text{SiO}_2$  làm chất kết dính.

Hoạt tính quang hóa của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  được trình bày trong hình 3.56



**Hình 3.56: Hoạt tính xúc tác của  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác cho thấy, MB gần như bị phân hủy hoàn toàn sau 60 phút. Điều này cho thấy, sự có mặt của  $\text{SiO}_2$  trong hệ xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  đã cải thiện một phần hoạt tính quang hóa của xúc tác. Điều này được cho là  $\text{SiO}_2$  đã góp phần cải thiện diện tích bề mặt riêng, giảm năng lượng vùng cấm cũng như tăng cường khả năng lưu giữ các gốc hydroxyl [64, 65]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích phổ UV-Vis của mẫu  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  được trình bày trên hình 3.57



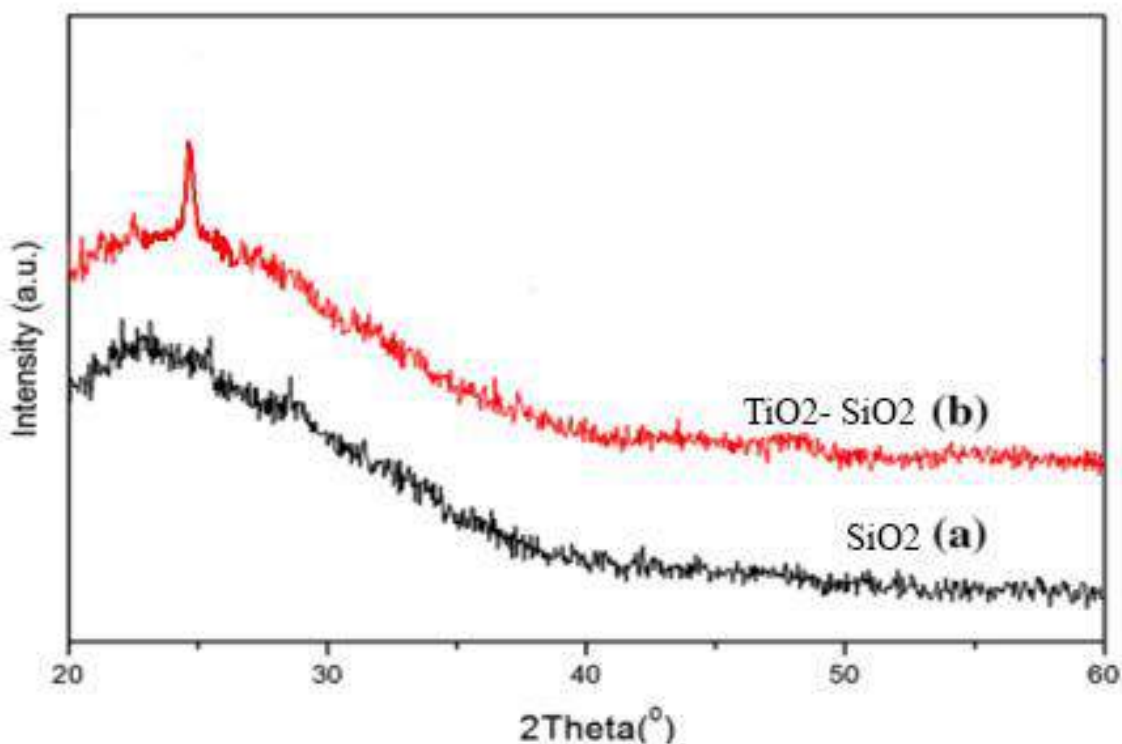
**Hình 3.57: Phổ UV- Vis của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Phổ UV- Vis của xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  cho thấy, sự kết hợp của  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  gây ra sự mở rộng vùng hấp thụ của hệ xúc tác mới theo hướng dịch chuyển sang màu đỏ trong dải quang phổ.

Kết quả này mở ra hướng ứng dụng mới của xúc tác quang hóa trên cơ sở kết hợp  $\text{TiO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  để tạo ra một hệ xúc tác có hoạt tính quang hóa cao, thích hợp với các hệ thiết bị kiểu xúc tác màng mỏng phủ lên bề mặt, yêu cầu có bền cơ học cao.

#### **3.2.3.4. Tổng hợp sol $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Giản đồ XRD của  $\text{SiO}_2$  và  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sau khi mẫu được sấy khô ở  $80^\circ\text{C}$  trong 1 giờ được thể hiện trong hình 3.58.

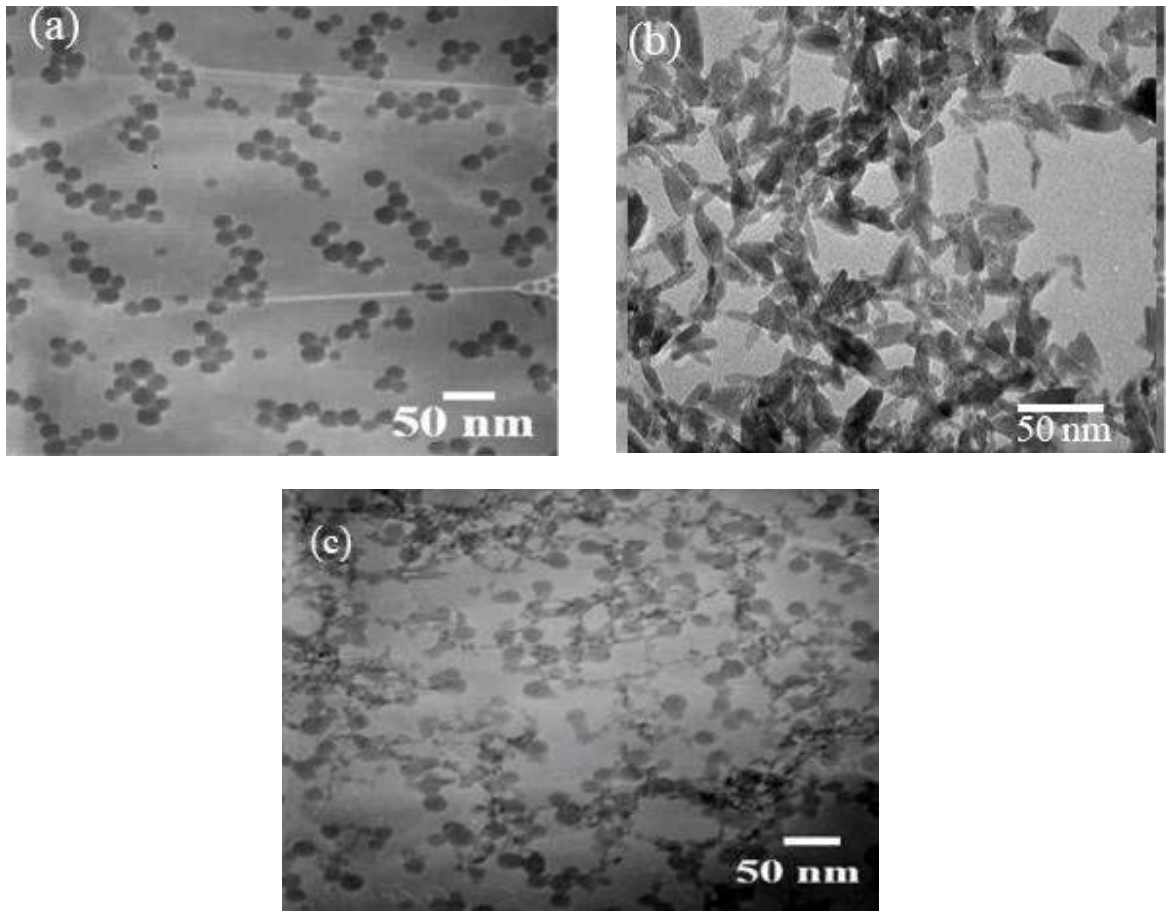


**Hình 3.58: Giảm đồ XRD của (a) SiO<sub>2</sub> và (b) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sau khi sấy ở 80°C trong 1 giờ**

Giảm đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác SiO<sub>2</sub> ở dạng vô định hình, của TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> có một pic đặc trưng của TiO<sub>2</sub> dạng anatase với mặt phản xạ  $2\theta = 24,8^\circ$ . Bên cạnh đó, so sánh phổ của các mẫu SiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> cho thấy, cấu trúc tinh thể TiO<sub>2</sub> trong xúc tác TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> là tương tự nhau. Hay nói cách khác, cấu trúc của pha hoạt tính TiO<sub>2</sub> trong xúc tác TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> không bị thay đổi khi kết hợp với SiO<sub>2</sub>.

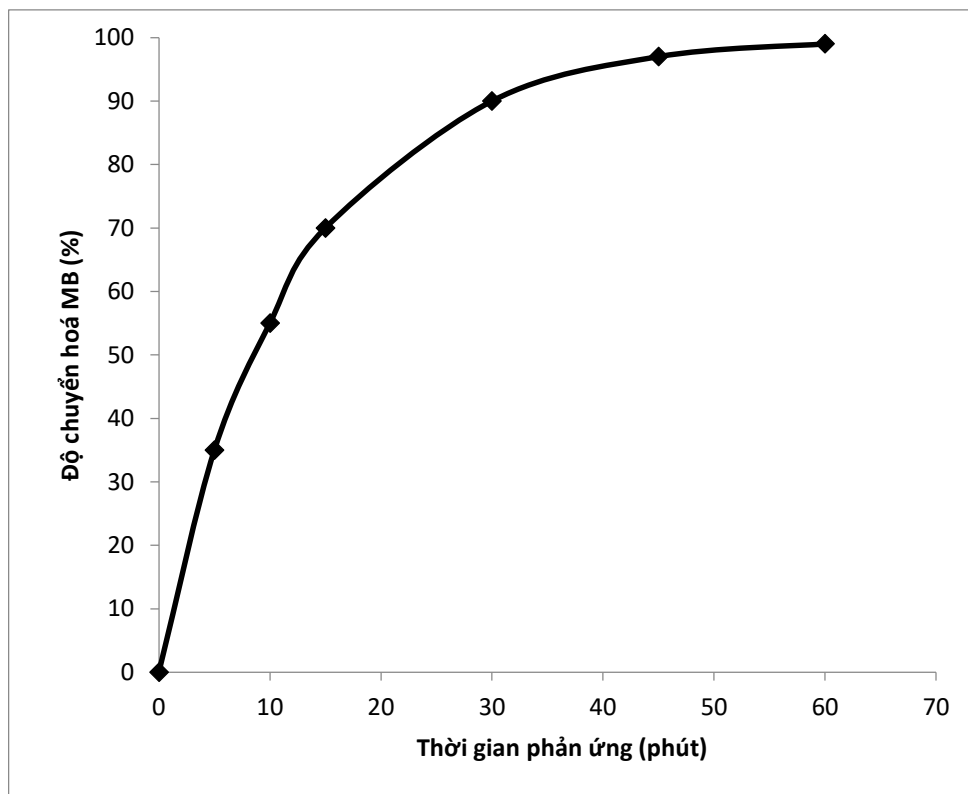
Ảnh TEM của các mẫu sol SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (hình 3.59) cho thấy, dung dịch nano sol SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> (hình 3.59c) có sự phân tán đồng đều của các thành phần dung dịch sol SiO<sub>2</sub> gồm các tinh thể hình cầu (hình 3.59a) và sol TiO<sub>2</sub> “hạt thóc” (hình 3.59b)





**Hình 3.59: Ảnh TEM các mẫu sol: (a) sol SiO<sub>2</sub>, (b) sol TiO<sub>2</sub>, (c) sol SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

Hoạt tính quang hóa của sol SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy xanh metylen. Kết quả được chỉ ra trong hình 3.60.



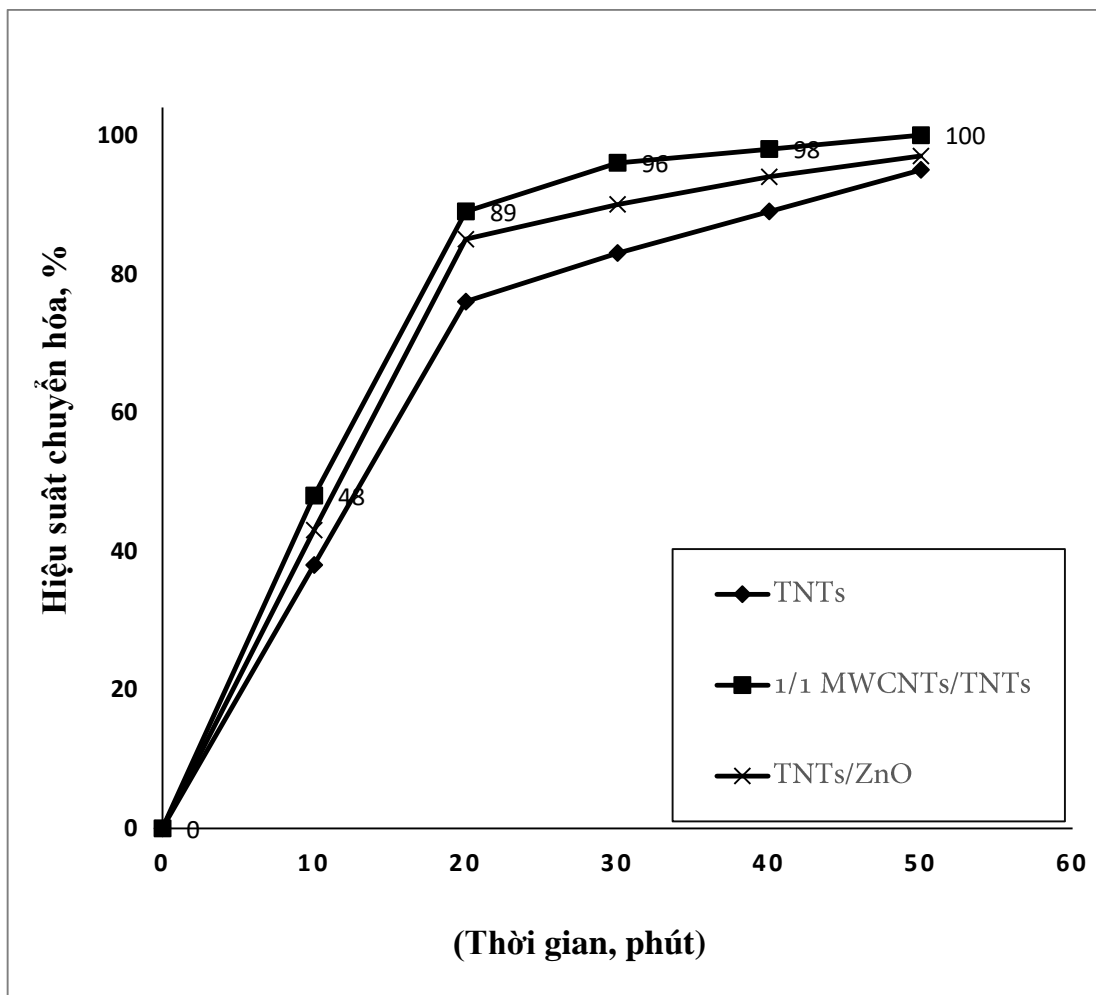
**Hình 3.60: Hoạt tính quang hóa của sol  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Kết quả từ hình 3.60 cho thấy, lớp phủ  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  có khả năng chuyển hoá hơn 70% MB trong dung dịch, trong vòng 20 phút và chuyển hoá gần như hoàn toàn MB (độ chuyển hoá 99%) trong một giờ. Tương tự như hệ xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , sự có mặt của  $\text{SiO}_2$  trong xúc tác  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  đã cải thiện hoạt tính quang hóa của xúc tác so với xúc tác sol  $\text{TiO}_2$ . Đây cũng là một phương pháp đơn giản tạo ra lớp phủ xúc tác trên bề mặt, không cần phải qua quá trình xử lý nhiệt cho lớp phủ. Sự có mặt của  $\text{SiO}_2$  trong sol  $\text{TiO}_2$  góp phần đa dạng hóa các ứng dụng của dòng xúc tác trên cơ sở sol  $\text{TiO}_2$ .

### **3.3. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC**

#### **3.3.1. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác trên chất mô hình xanh metylen**

Hoạt tính quang hoá của các hệ vật liệu MWCNTs, MWCNTs/TNTs, TNTs, và TNTs/ZnO đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy MB trong hệ xúc tác gián đoạn. Kết quả được trình bày trong hình 3.61.



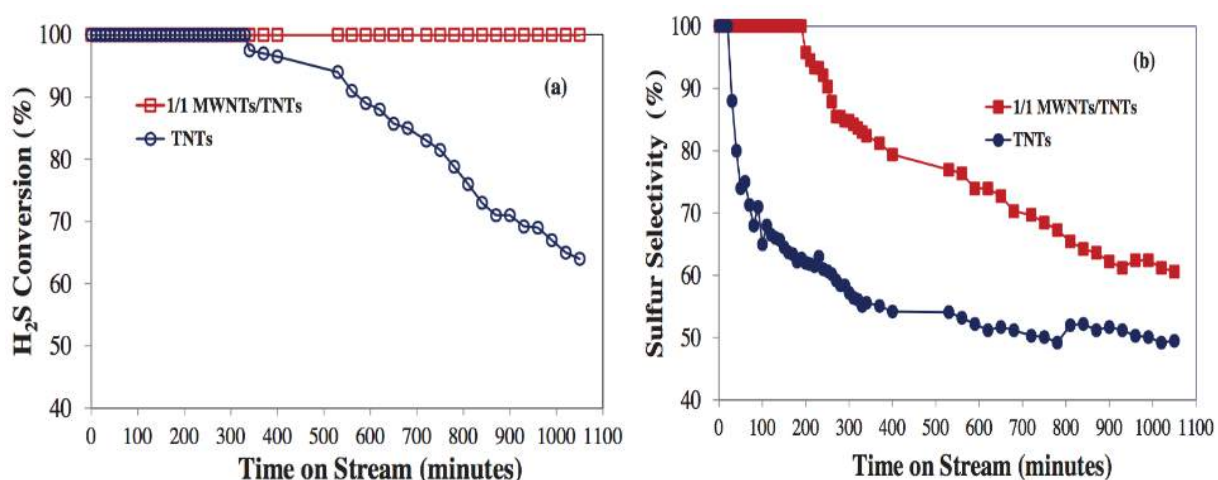
**Hình 3.61: Hoạt tính quang hoá của các hệ xúc tác**

Hiển nhiên, mẫu MWCNTs hầu như không có hoạt tính quang hoá (nên không thể hiện trong hình 3.61). Cả ba loại xúc tác trên cơ sở TNTs đều có hoạt tính cao, có khả năng phân hủy hầu hết MB chỉ trong vòng 50 phút. Xét riêng trường hợp TNTs, chất xúc tác này cũng đã thể hiện hoạt tính cao, có khả năng phân hủy đến 70% MB trong vòng 20 phút. Điều này có thể là do, TNTs có cấu trúc dạng rỗng, cấu trúc ống nano  $\text{TiO}_2$  tạo điều kiện thuận lợi cho sự vận chuyển electron quang sinh, lỗ trống quang sinh hoặc các ion thuận lợi không chỉ trong lỗ trống mà còn theo thành ống nên thời gian chuyển vận nhanh hơn, ít bị giữ lại trong khi di chuyển, góp phần hạn chế khả năng tái kết hợp của điện tử quang sinh là lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, hoạt tính của TNTs đã được thể hiện sự vượt trội khi nó được kết hợp với MWCNTs hoặc ZnO. Đặc biệt, xúc

tác MWCNTs/TNTs 1:1 khả năng phân huỷ MB đạt 90% trong vòng 20 phút. Kết quả này một lần nữa cho thấy, sự kết hợp giữa TNTs và MWCNTs là rất hiệu quả, mở ra những ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và xử lý môi trường.

### 3.3.2. Khảo sát hoạt tính của xúc tác MWCNTs/TNTs 1/1 trên phản ứng oxy hoá H<sub>2</sub>S

Độ chuyển hóa H<sub>2</sub>S và độ chọn lọc lưu huỳnh được xác định trên chất xúc tác 1/1 TNTs/MWCNTs khi so sánh với TNTs tinh khiết được trình bày trong hình 3.62.



**Hình 3.62: Độ chuyển hoá và độ chọn lọc của phản ứng quang oxy hoá H<sub>2</sub>S trên chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs và TNTs**

Từ hình 3.62 chúng ta có thể dễ dàng nhận thấy, trong cùng một điều kiện phản ứng, độ chuyển hoá H<sub>2</sub>S và độ chọn lọc lưu huỳnh của chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs cao hơn hẳn so với TNTs tinh khiết. Xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs thể hiện độ chuyển hoá cao trong hơn 1000 phút phản ứng, độ chọn lọc đối với lưu huỳnh (sản phẩm mong muốn) xảy ra triệt để trong 200 phút đầu tiên trước khi có sự giảm liên tục trong suốt phần thời gian phản ứng còn lại. Trong khi đó, độ chuyển hoá H<sub>2</sub>S của xúc tác TNTs tinh khiết bắt đầu giảm sau 340 phút, còn độ chọn lọc lưu huỳnh trên chất xúc tác này giảm đáng kể sau 30 phút phản ứng. Hiện tượng này có thể được giải thích là do lượng lưu huỳnh lắng đọng trên các bề mặt chất xúc tác. Đối với chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs, lưu huỳnh thu được có tính kỵ nước mạnh bao phủ ưu tiên trên bề mặt

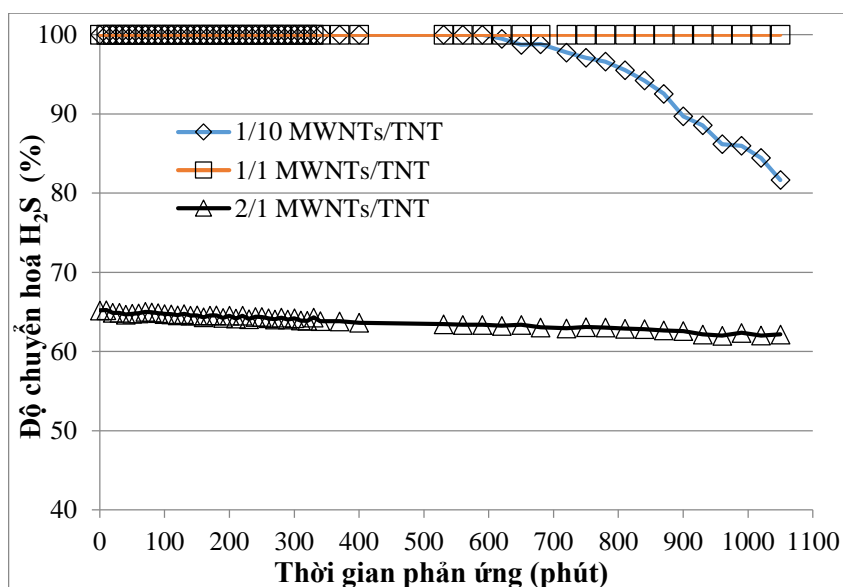
MWCNTs, còn đối với chất xúc tác TNTs tinh khiết thì lưu huỳnh bị lắng đọng trực tiếp trên các tâm hoạt tính chất xúc tác TNTs, tạo ra phản ứng oxi hóa hoàn toàn của  $H_2S$  và tạo thành  $SO_2$ .

Khi sử dụng chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs cho phản ứng chuyển hóa  $H_2S$  thành lưu huỳnh, sự có mặt của MWCNTs có 2 chức năng là:

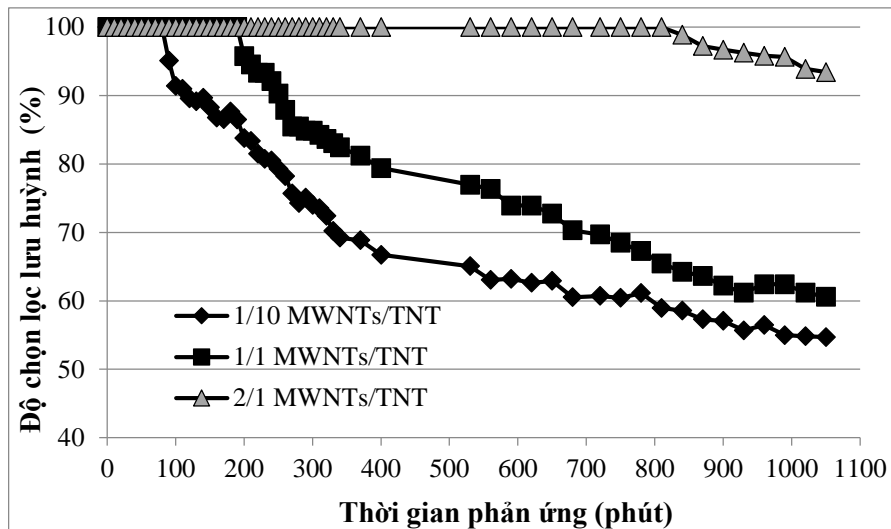
- (i) Ngăn cản sự tái kết hợp của điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh, giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của chất xúc tác;
- (ii) Thu giữ và lưu trữ lưu huỳnh để tránh quá trình oxi hóa toàn bộ thành  $SO_2$ .

Vì vậy, xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs đã cải thiện được sự chọn lọc đối với lưu huỳnh.

Tuy nhiên, độ đen tuyệt đối của MWCNTs có thể là một yếu tố chống lại tính chất quang xúc tác bởi vì nó hấp thụ một phần ánh sáng, dẫn đến hoạt tính quang hoá của TNTs bị giảm xuống. Ảnh hưởng của hàm lượng MWCNTs trong xúc tác được khảo sát bằng cách so sánh độ chuyển hóa  $H_2S$  (hình 3.63) và độ chọn lọc lưu huỳnh (hình 3.64) của vật liệu xúc tác MWCNTs/TNTs khi tăng tỷ lệ 1/1 MWCNTs/TNTs lần lượt là 1/10, 1/1 và 2/1 ở các điều kiện phản ứng xúc tác đồng nhất. Các giá trị chuyển hóa được thể hiện trên hình 3.63.



**Hình 3.63: Độ chuyển hóa  $H_2S$**



**Hình 3.64: Độ chọn lọc lưu huỳnh**

Các thực nghiệm đã thể hiện rõ ràng về ảnh hưởng của hàm lượng MWCNTs đến khả năng quang xúc tác của chất xúc tác MWCNTs/TNTs. Với tỷ MWCNTs/TNTs cao nhất là 2/1, sự chuyển hóa lưu huỳnh và độ chọn lọc lưu huỳnh cũng đặc biệt ổn định. Sự tạo thành  $\text{SO}_2$  chỉ xuất hiện sau 800 phút phản ứng. Độ chọn lọc lưu huỳnh được thiết lập nhờ tính kỵ nước cao của bề mặt vật MWCNTs, tương tự như lưu huỳnh. Tuy nhiên, sự hấp thụ bức xạ mạnh của MWCNTs do nồng độ MWCNTs lớn đã cản trở photon sát nhập vào bề mặt TNTs của vật liệu xúc tác, chỉ có các TNTs ở trên bề mặt ngoài cùng mới bị quang xúc tác và gây ra phản ứng. Hiện tượng này làm giảm đáng kể hiệu quả của lượng TNTs đã sử dụng và do đó sự chuyển hóa  $\text{H}_2\text{S}$  đã giảm xuống 65%. Với MWCNTs có các nồng độ thấp trong trường hợp tỷ lệ MWCNTs/TNTs là 1/1 và 10/1, sự chuyển hóa  $\text{H}_2\text{S}$  đạt tối thiểu trong 600 phút đầu tiên, đặc biệt đối với xúc tác có tỷ lệ TNTs/MWCNT là 1/1, độ chuyển hoá  $\text{H}_2\text{S}$  được giữ ổn định trong thời gian dài. Đồng thời chất xúc tác này cũng có độ chọn lọc lưu huỳnh cao, đạt 100% trong khoảng 200 phút đầu tiên của phản ứng. Có thể nói rằng, xúc tác MWCNTs/TNTs với tỷ lệ MWCNTs/TNTs = 1/1 có tính ổn định cao hơn so với các chất xúc tác còn lại.

### **3.4. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ MB TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC SỬ DỤNG XÚC TÁC QUANG TNTs/ZnO**

Qua khảo sát hoạt tính quang hoá của các hệ xúc tác TNTs, MWCNTs/TNTs, TiO<sub>2</sub> sol, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> và TNTs, kết quả cho thấy hệ xúc tác quang trên cơ sở ống nano TiO<sub>2</sub> có hoạt tính cao trong quang phân hủy MB. Các chất xúc tác TNTs, 1/1 MWCNTs/TNTs và TNTs/ZnO đều có tỷ lệ phân hủy MB trên 95% trong vòng 50 phút. Tuy nhiên, xúc tác TNTs/ZnO dễ chế tạo và giá thành rẻ hơn.

Vì vậy, nội dung này sẽ tập trung nghiên cứu một cách hệ thống các thông số ảnh hưởng đến quang xử lý MB, trên hệ thiết bị liên tục. Kết quả thu được trên đối tượng MB sẽ được áp dụng đối với đối tượng là nước thải thực của một nhà máy sản xuất bột giặt (yêu cầu được giấu tên).

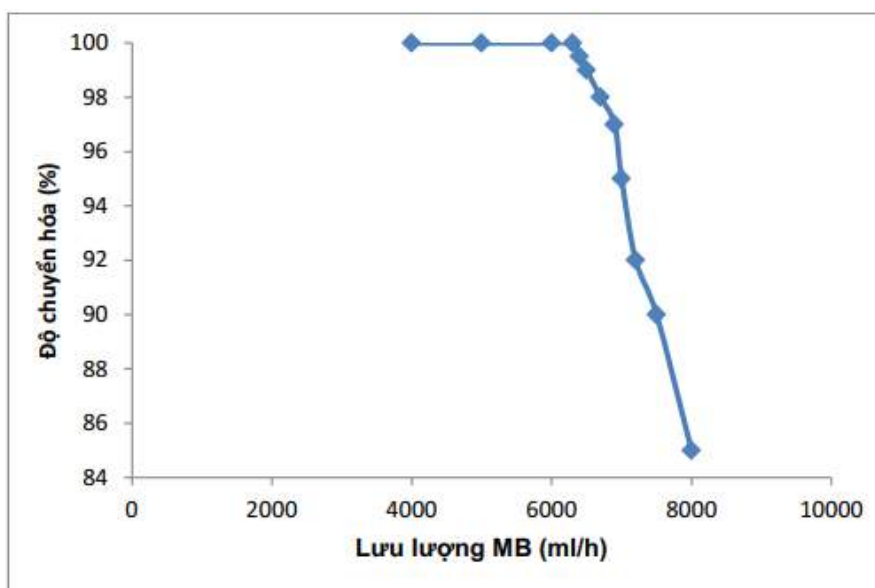
#### **3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu**

Thời gian lưu hay thời gian tiếp xúc (giữa chất phản ứng và xúc tác) được tính theo công thức:  $\delta = m_{\text{xúc tác}}/F_{\text{lòng}}$ .

Trong đó,  $\delta$  là thời gian lưu (tính bằng g.h.ml<sup>-1</sup>);  $m_{\text{xúc tác}}$  là khối lượng chất xúc tác tính bằng g;  $F_{\text{lòng}}$  là lưu lượng dòng của dung dịch 10 ppm MB trong nước (tính bằng ml/h).

Ở đây, lượng xúc tác sử dụng là không đổi nên thời gian lưu sẽ phụ thuộc vào lưu lượng dòng chất phản ứng lỏng (cố định hàm lượng MB trong dung dịch).

Theo đó, các thực nghiệm nghiên cứu điều chỉnh thời gian lưu chính là các thực nghiệm liên quan đến việc điều chỉnh lưu lượng dòng chất phản ứng MB. Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 3.65.



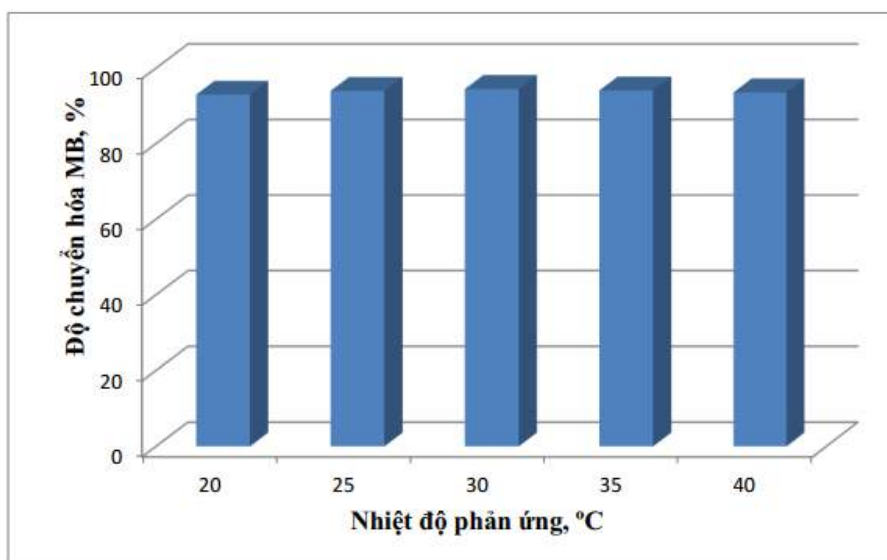
**Hình 3.65: Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa MB vào lưu lượng dòng**

Kết quả cho thấy, với lưu lượng dòng MB thấp hơn 6.300 ml/h, độ chuyển hóa MB đạt giá trị 100%. Ở các lưu lượng dòng lớn hơn, sự chuyển hóa MB diễn ra chưa hoàn toàn. Lưu lượng dòng 6.300 ml/h MB tương đương với công suất xử lý của hệ thiết bị là 151 lít/ngày đêm.

### **3.4.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ**

Kết quả khảo sát các phản ứng quang phân hủy MB ở 20°C, 25°C, 30°C, 35°C và 40°C được chỉ ra trên hình 3.66. Để thấy rõ ảnh hưởng của nhiệt độ, các thực nghiệm đều được tiến hành tại lưu lượng lớn hơn 6.300 ml/h để không đạt độ chuyển hóa 100%. Kết quả cho thấy, với khoảng nhiệt độ chênh lệch không nhiều, độ chuyển hóa MB thay đổi không nhiều (trong khoảng từ 93% lên 94,5%).





**Hình 3.6: Độ chuyển hóa MB ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau**

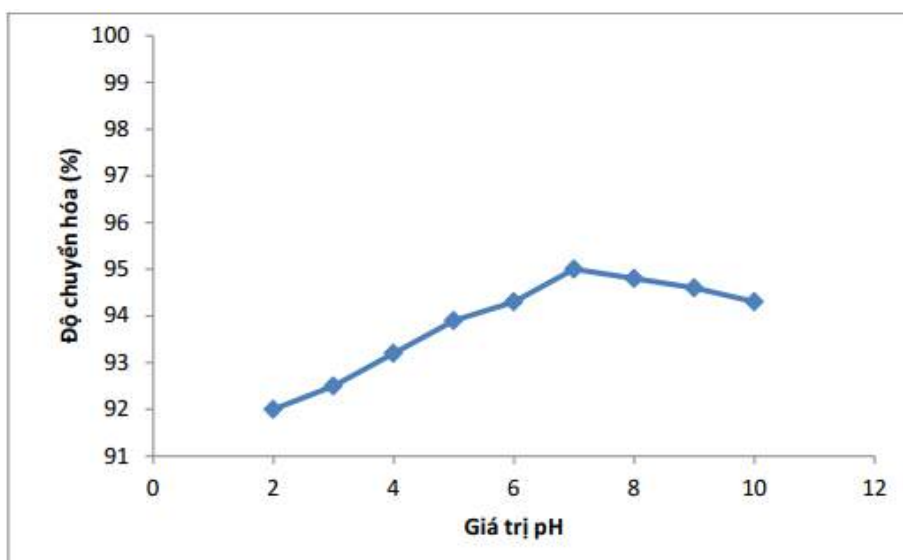
Điều này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu của các tác giả trước đây. Theo Hua Z. và cộng sự [114], khi tăng nhiệt độ, tốc độ của tất cả các phản ứng trong hệ thống tăng, ngoại trừ sự hình thành cặp electron và lỗ trống quang sinh, do đó mà khả năng oxi hóa cũng không thay đổi đáng kể. Ngoài ra, sự tăng nhiệt độ còn làm giảm sự hòa tan oxi trong dung dịch mà điều đó sẽ dẫn đến sự giảm tốc độ bắt phá của electron quang sinh ra khỏi bề mặt chất xúc tác.

Choi W.Y cùng các cộng sự [115] trong quá trình nghiên cứu đã đưa ra nhận định rằng phản ứng xúc tác quang hóa không nhạy với sự thay đổi nhiệt độ. Vì chất xúc tác được kích thích bằng photon ánh sáng nên không đòi hỏi sự hoạt hóa bằng nhiệt độ. Hơn nữa, năng lượng hoạt hóa thực tế rất nhỏ nên chịu ảnh hưởng nhiệt rất thấp. Có thể nói không chịu ảnh hưởng nhiều của nhiệt độ là một ưu điểm của phản ứng quang xúc tác, đặc biệt là việc ứng dụng cho lĩnh vực xử lý môi trường.

Trong một nghiên cứu khác, Yawalkar và cộng sự [116] cũng có cùng quan điểm khi nghiên cứu phản ứng quang xúc tác phân hủy phenol. Fox và Dulay [4] cũng khẳng định phần lớn các phản ứng quang và quang xúc tác là các phản ứng giữa các chất phản ứng với các gốc tự do nên không nhạy với nhiệt độ môi trường phản ứng. Do vậy, ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường lên hiệu quả xử lý xúc tác quang hóa là không đáng kể.

### 3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Các kết quả khảo sát thăm dò cho thấy, trên xúc tác  $\text{TiO}_2$ , ở giá trị  $\text{pH} < 2$  (môi trường axit mạnh) hoặc  $\text{pH} > 10$  (môi trường kiềm mạnh), độ chuyển hóa MB giảm và xúc tác nhanh bị mất hoạt tính vì xúc tác có thể bị hòa tan. Do đó, trong nội dung nghiên cứu này, các giá trị pH được khảo sát trong khoảng từ 3 đến 10. Kết quả biểu diễn trên hình 3.67 cho thấy độ chuyển hóa MB đạt cực đại ở giá trị pH trung tính ( $\text{pH} = 7$ ).



**Hình 3.67: Ảnh hưởng của pH đến độ chuyển hóa MB**

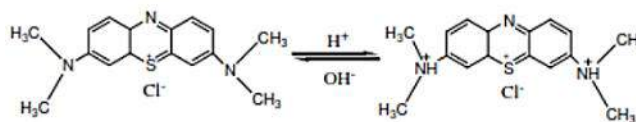
Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu [5, 6] trong phạm vi pH từ 1,5-11. Theo tác giả Akpan và cộng sự [3], trong môi trường kiềm, các gốc hydroxyl có thể được sinh ra dễ dàng nhờ quá trình oxi hóa nhóm  $-\text{OH}$  tồn tại trên bề mặt  $\text{TiO}_2$ . Do đó, hiệu quả xử lý quang xúc tác tăng khi pH tăng dần. Tuy nhiên, ở một khía cạnh khác, tác giả Fox [4] cho rằng, trong môi trường kiềm tồn tại lực đẩy Coulomb giữa các điện tích âm trên bề mặt xúc tác với các anion hydroxit. Tình trạng này có thể làm hạn chế quá trình hình thành gốc  $\cdot\text{OH}$  và do đó làm giảm hiệu quả quá trình quang hóa.

Việc giải thích sự ảnh hưởng của pH đến hiệu quả quang phân hủy các hợp chất hữu cơ là rất phức tạp. Hiện có 3 cơ chế có thể giải thích sự phân hủy các hợp chất: tấn công các gốc hydroxyl (1), oxi hóa trực tiếp bằng các lỗ trống mang điện tích dương (2) và khử trực tiếp bằng các electron trong dải dẫn (3):

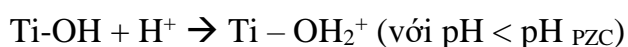
- Hợp chất hữu cơ +  $\cdot\text{OH} \rightarrow$  sản phẩm phân hủy
- Hợp chất hữu cơ +  $h\nu_{\text{B}}^+ \rightarrow$  sản phẩm oxi hóa
- Hợp chất hữu cơ +  $e_{\text{CB}}^- \rightarrow$  sản phẩm khử

Cần lưu ý rằng ảnh hưởng của pH lên sự phân hủy của các hợp chất gây ô nhiễm là thay đổi và gần đây trở thành chủ đề gây nhiều tranh cãi kể từ khi lỗ trống mang điện tích dương được xem như là một tác nhân oxi hóa của phần lớn các quá trình oxi hóa ở pH thấp. Ngược lại, các gốc hydroxyl cũng được coi như các tác nhân chủ yếu trong môi trường pH cao. Cũng cần lưu ý thêm rằng điện tích của bề mặt thay đổi theo giá trị pH, điều này kéo theo việc xuất hiện sự cạnh tranh điện tích giữa các phân tử chất hữu cơ và các anion trong việc hấp phụ lên bề mặt xúc tác. Do đó, khả năng hấp phụ trên bề mặt xúc tác cũng bị thay đổi theo.

Ở pH thấp, trạng thái tồn tại của xanh metylen MB là ion dương :



Do đó mà trong môi trường axit, khi pH nhỏ hơn điểm đẳng điện  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  của  $\text{TiO}_2$  (6.8), bề mặt  $\text{TiO}_2$  tích điện dương :



Do đó xuất hiện một lực đẩy điện từ mạnh giữa hai tâm điện tích dương là  $\text{TiO}_2$  và MB. Hơn nữa, phản ứng còn bị án ngữ không gian bởi cấu trúc vòng thơm. Tất cả những nguyên nhân trên làm giảm số lượng phân tử MB hấp phụ trên bề mặt xúc tác  $\text{TiO}_2$ . Vì vậy, khả năng phản ứng trực tiếp giữa các phân tử MB với các lỗ trống không nhiều.

Ngược lại, có thể thấy trong khoảng môi trường trung tính, quá trình quang xúc tác phân hủy MB đạt độ chuyển hóa cao. Như chúng ta đã biết,  $\text{TiO}_2$  có điểm đẳng điện PZC ở pH trung tính (6,8) nên ở giá trị  $\text{pH} = 7$  quá trình hấp phụ MB là thuận lợi dẫn đến phản ứng quang xúc tác phân hủy được thuận lợi. Ngoài ra trong môi trường kiềm yếu, quá trình phân hủy MB cũng thuận lợi, điều này có thể giải thích là nhờ môi trường

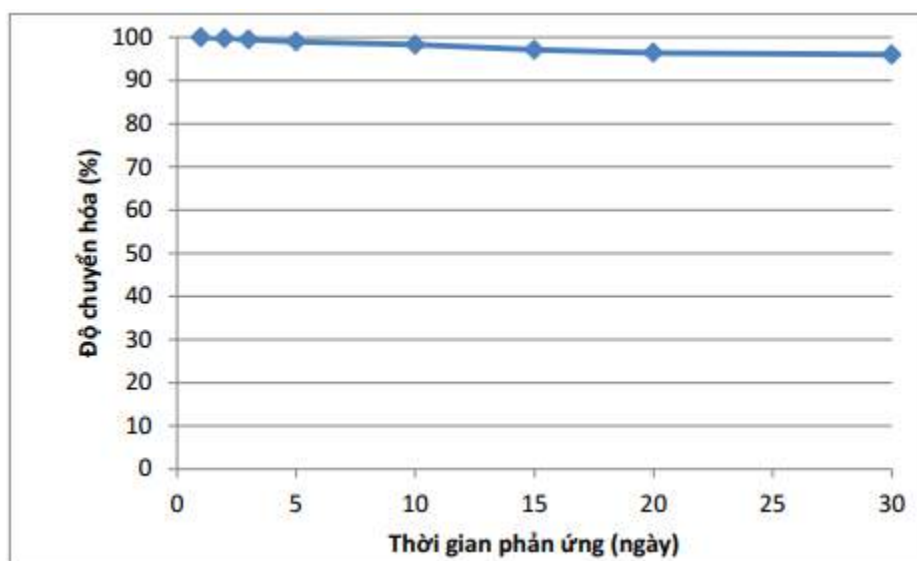
kiềm mà số lượng HO<sup>-</sup> trên bề mặt xúc tác lớn và các ion HO<sup>-</sup> dễ dàng kết hợp với các lỗ trống quang sinh trên bề mặt xúc tác tạo thành nhiều gốc tự do hydroxyl \*OH. Đây là tác nhân chính làm tăng độ chuyển hóa của quá trình quang hóa.

#### 3.4.4. Đánh giá độ bền hoạt tính của xúc tác

Trong hầu hết các nghiên cứu về quá trình xúc tác trên thế giới, việc đánh giá độ bền của xúc tác ở qui mô phòng thí nghiệm (cho các nghiên cứu cơ bản hay nghiên cứu triển khai ươm tạo công nghệ) cũng thường chỉ được tiến hành trong thời gian nhất định, đủ để có cơ sở dữ liệu để ngoại suy kết quả về tuổi thọ của xúc tác. Vì vậy, trong nghiên cứu này, thực nghiệm đánh giá độ bền hoạt tính cũng sẽ được tiến hành trong một khoảng thời gian nhất định, đủ để có số liệu làm cơ sở ngoại suy chứ không kéo dài thời gian đến lúc xúc tác mất hoạt tính nhiều.

Kết quả nghiên cứu độ bền hoạt tính của xúc tác được biểu diễn trong hình 3.68.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác bền hoạt tính trong suốt thời gian dài. Sau 30 ngày phản ứng liên tục, độ chuyển hóa MB chỉ giảm 4%. Với sự giảm hoạt tính như vậy, xúc tác được xem là bền hoạt tính.



**Hình 3.68: Độ chuyển hóa MB theo thời gian phản ứng**

Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về sự mất hoạt tính xúc tác cũng như phương pháp tái sinh xúc tác TiO<sub>2</sub>. Hầu hết trong số đó đều chỉ ra nguyên nhân

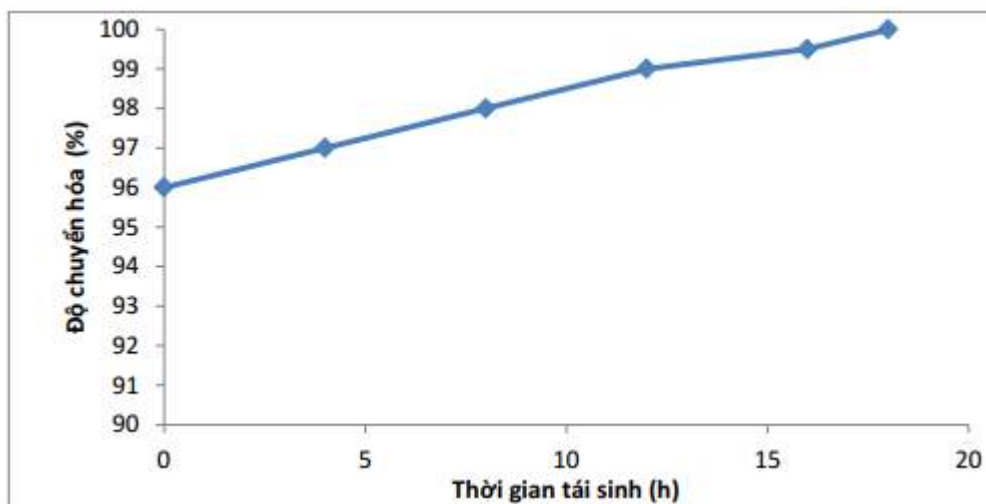
chính của sự mất hoạt tính là do sự hấp phụ mạnh của xúc tác với các chất oxy hóa trung gian, hình thành trong quá trình phản ứng quang xúc tác, lên trên các tâm hoạt tính của chúng bằng các tương tác tĩnh điện hoặc sự tạo phức bề mặt. Hơn nữa, dù các phân tử CO<sub>2</sub> sinh ra sau quá trình oxy hóa – khử có thể đi ra khỏi hệ thống phản ứng nhưng có thể vẫn còn một lượng rất nhỏ CO<sub>2</sub> bị tích lại trong các ống phản ứng do đường kính ống phản ứng nhỏ và tốc độ dòng nguyên liệu thấp. Điều này có thể dẫn đến việc làm giảm một phần khả năng oxy hóa – khử của xúc tác. Ngoài ra, còn một lý do nữa gần như chưa được nhắc tới trong các tài liệu tham khảo có liên quan tới độ bền hoạt tính của xúc tác TiO<sub>2</sub> là sự phai ra của các pha hoạt tính và/hoặc sự mất mát pha hoạt tính hoặc xúc tác. Sự phai các pha hoạt tính vào môi trường phản ứng xảy ra là do sự bám dính không tốt giữa pha hoạt tính và chất mang hoặc pha nền do phương pháp điều chế xúc tác chưa tốt hoặc do môi trường phản ứng khắc nghiệt (axit mạnh hoặc kiềm mạnh). Sự mất mát pha hoạt tính hoặc xúc tác xảy ra là do xúc tác có độ bền cơ học kém, dễ bị vụn ra trong môi trường phản ứng và do đó, bị cuốn trôi cùng dòng chất phản ứng. Ngoài việc làm giảm độ bền hoạt tính của xúc tác, các hiện tượng trên còn gây ô nhiễm thứ cấp cho nước thải đã được xử lý. Kết quả phân tích hàm lượng pha hoạt tính (Ti) và pha nền (Zn) trong dung dịch sau phản ứng (ở đầu ra của ống phản ứng) được trình bày trong bảng 3.10. Kết quả cho thấy, hàm lượng của các hợp chất của Zn và Ti trong dung dịch sau xử lý rất nhỏ (lần lượt tương ứng với 0,02 mg/l và < 0,01 ppm), thậm chí hàm lượng titan tổng còn nằm dưới giới hạn phát hiện của máy đo. Điều đó có nghĩa là, xúc tác TiO<sub>2</sub>/ZnO gần như không bị phai ra dung dịch trong quá trình hoạt động.

**Bảng 3.10. Hàm lượng nguyên tố trong dung dịch sau phản ứng**

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Hàm lượng
1	Ti	mg/l	< 0,01
2	Zn	mg/l	0,02

### 3.4.5. Nghiên cứu xác định phương pháp tái sinh xúc tác

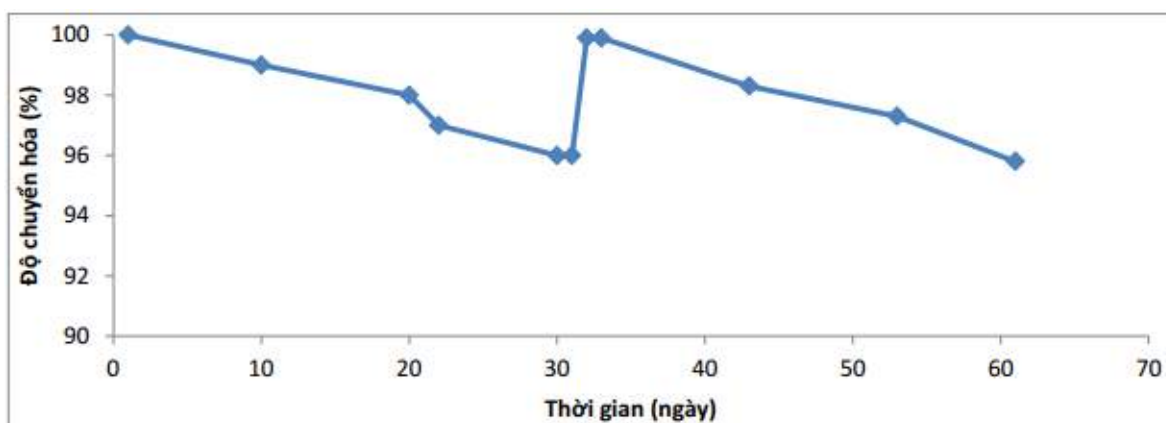
Áp dụng phương pháp thường được sử dụng cho xúc tác quang  $\text{TiO}_2$ , tiến hành cho nước chảy qua lớp xúc tác với tốc độ dòng bằng lưu lượng dòng MB, kết hợp chiếu đèn để hoàn nguyên xúc tác. Kết quả đánh giá sự phụ thuộc của hiệu quả tái sinh xúc tác vào thời gian tái sinh được trình bày trong hình 3.69.



**Hình 3.69: Ảnh hưởng của thời gian tái sinh đến hoạt tính xúc tác tái sinh**

Kết quả này cho thấy, tăng thời gian tái sinh, hoạt tính của xúc tác sau tái sinh tăng lên và đạt được giá trị độ chuyển hóa tương đương xúc tác mới (100%) sau khoảng 18 giờ tái sinh. Như vậy, để xúc tác đã qua sử dụng lại trở lại hoạt tính ban đầu, thời gian tái sinh cần thiết là 18 giờ.

Kết quả đánh giá tuổi thọ của xúc tác tái sinh (hình 3.70) cho thấy, thời gian làm việc của xúc tác tái sinh gần như tương đương với thời làm việc của xúc tác trước khi tái sinh. Cụ thể, sau 30 ngày làm việc trong chu kỳ đầu tiên, độ chuyển hóa giảm từ 100% xuống 96% và sau 18h tái sinh, hoạt tính xúc tác lại tăng lên đến 99,9%. Sau chu kỳ làm việc thứ hai kéo dài 30 ngày nữa, hoạt tính xúc tác giảm xuống còn 95,8%. Do thời gian có hạn nên Luận án không tiếp tục kéo dài các nghiên cứu đánh giá độ bền nữa. Các thực nghiệm đánh giá độ bền sẽ được nghiên cứu với nhiều chu kỳ phản ứng - tái sinh hơn trong trường hợp xử lý nước thải thực.



**Hình 3.70: Hiệu quả của quá trình tái sinh**

Những kết quả này cho thấy hiệu quả của phương pháp tái sinh cả về phương diện nâng cao hoạt tính của xúc tác đã qua sử dụng lẫn ổn định tuổi thọ của xúc tác tái sinh.

### **3.5. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHÀ MÁY SẢN XUẤT BỘT GIẶT TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC**

#### **3.5.1. Thành phần nước thải trước xử lý**

Nước thải nhà máy sản xuất bột giặt với thành phần chủ yếu các chất hoạt động bề mặt, điển hình là chất hoạt động bề mặt anion alkyl sulfonate mạch thẳng (Linear alkyl sulfonate- LAS). LAS là chất hữu cơ khó bị phân hủy hoàn toàn bởi các quá trình xử lý sinh hóa thông thường. Trong khuôn khổ Luận án này, đối tượng nghiên cứu là nước thải của nhà máy sản xuất bột giặt, đã qua xử lý bằng các quá trình xử lý sinh hóa truyền thống, các chỉ tiêu hóa sinh của mẫu nước thải được trình bày trong bảng 3.11

**Bảng 3.11. Các chỉ tiêu hóa - sinh của nước thải chứa các hợp chất hữu cơ ô nhiễm, trước khi xử lý tinh bằng quá trình quang hoá**

STT	Chỉ tiêu thử nghiệm	Đơn vị	Kết quả
3	COD	mg/l	207
4	TOC	mg/l	52,6

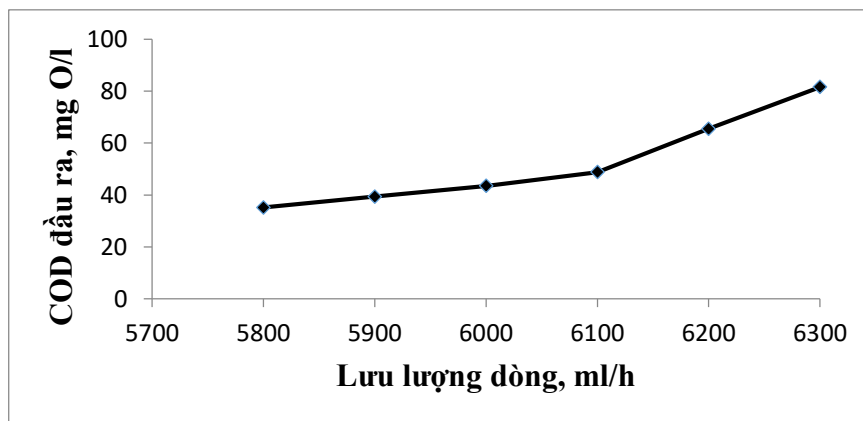
Từ các kết quả nghiên cứu ở trên, đã thu được các thông số thích hợp cho quá trình xử lý hợp chất hữu cơ của xúc tác trên đối tượng MB như sau:

- Lưu lượng dòng nguyên liệu: 6.300 lít/giờ;
- Nhiệt độ: Không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ;
- pH= 7;

Áp dụng các thông số này đối với quá trình xử lý nước thải thực của nhà máy sản xuất bột giặt (đã qua xử lý sơ bộ đạt yêu cầu cho quá trình xử lý tinh bằng xúc tác quang hóa  $TiO_2$ ) trên hệ quang hóa liên tục.

### 3.5.2. Nghiên cứu điều chỉnh thời gian lưu

Trong các thực nghiệm điều chỉnh thời gian lưu thông qua việc điều chỉnh lưu lượng dòng, khi sử dụng chất phản ứng MB, giá trị lưu lượng dòng thích hợp (giá trị cao nhất mà ở đó, độ chuyển hóa vẫn đạt 100%) là 6.300 ml/h. Tuy nhiên, với nước thải có chứa LAS, giá trị này có thể sẽ không còn phù hợp. Tuy nhiên, trên quan điểm, ở cùng một điều kiện, cùng tính chất nồng độ, nước thải thực bao giờ cũng khó xử lý hơn chất phản ứng model, lưu lượng đã xác định được với chất phản ứng model (6.300 ml/h) sẽ được sử dụng làm giới hạn trên để xác định lưu lượng với nước thải thực. Các kết quả khảo sát được trình bày trong hình 3.71.



**Hình 3.71: Sự ảnh hưởng của lưu lượng dòng đến COD của nước thải đầu ra**

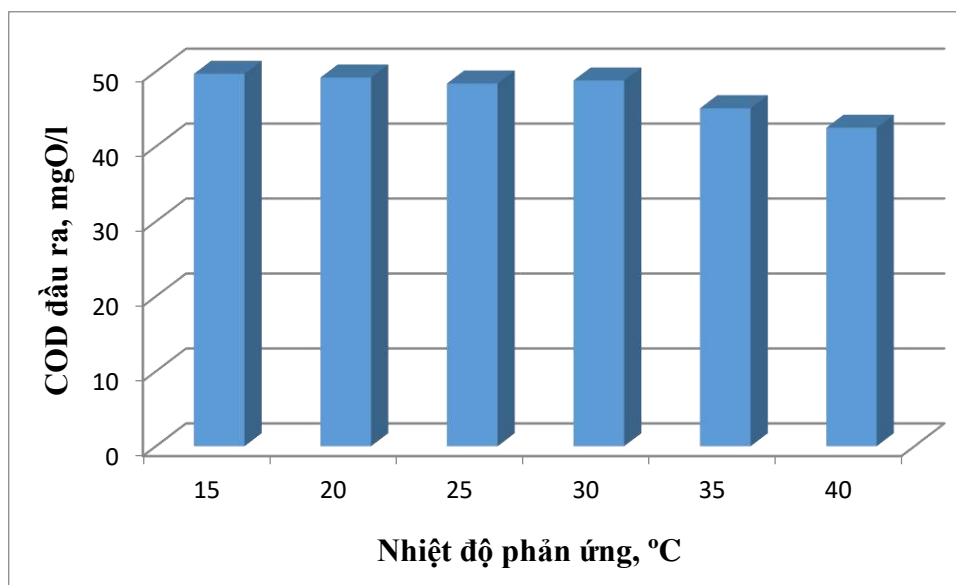
Kết quả cho thấy, với từ lưu lượng dòng là 6.100 ml/h trở xuống, COD đầu ra của nước thải sau xử lý đạt giá trị < 50 mgO/l. Ở lưu lượng dòng lớn hơn, 6.200 ml/h và 6.300 ml/h, COD của nước thải sau xử lý lần lượt đạt các giá trị 65,5 mg O/l và 81,6 mg



O/l, cao hơn yêu cầu về giá trị COD cần đạt. Lưu lượng dòng nước thải 6.100 ml/h, tương đương với công suất xử lý nước thải của hệ thiết bị là 146 lít/ngày.

### 3.5.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả xử lý

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường (trong khoảng từ 15 đến 40°C) đến hiệu quả xử lý nước thải của nhà máy bột giặt được chỉ ra trên hình 3.72.



**Hình 3.72: COD của nước thải đầu ra ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau**

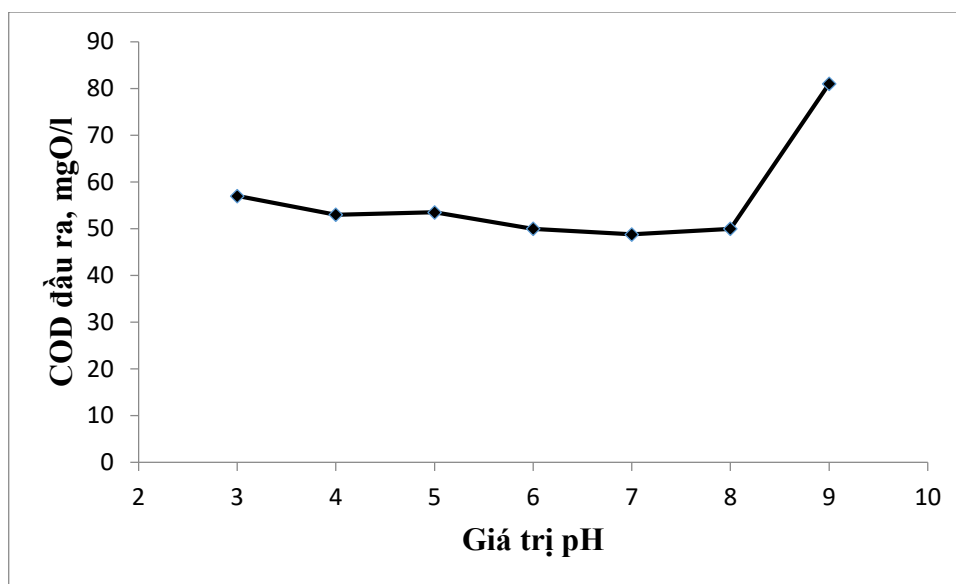
Kết quả cho thấy, với khoảng nhiệt độ chênh lệch không nhiều, hiệu quả xử lý nước thải thay đổi không nhiều (COD của nước thải đầu ra trong khoảng từ 40,5 đến 49,7 mgO/l).

Điều này cũng phù hợp với những nhận định của Choi và cộng sự [123] rằng phản ứng xúc tác quang hóa không nhạy với sự thay đổi nhiệt độ. Vì chất xúc tác được kích thích bằng photon ánh sáng nên không đòi hỏi sự hoạt hóa bằng nhiệt độ. Hơn nữa, năng lượng hoạt hóa thực tế rất nhỏ nên chịu ảnh hưởng nhiệt rất thấp. Có thể nói không chịu ảnh hưởng nhiều của nhiệt độ là một ưu điểm của phản ứng quang xúc tác, đặc biệt là việc ứng dụng cho lĩnh vực xử lý môi trường trong các điều kiện khí hậu khác nhau.

Như vậy, ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường lên hiệu quả xử lý nước thải của xúc tác quang hóa TNTs/ZnO là không đáng kể.

### 3.5.4. Nghiên cứu điều chỉnh pH

Ảnh hưởng của pH khác nhau đến hiệu quả xử lý nước thải được trình bày trong hình 3.73.



**Hình 3.73: Sự ảnh hưởng của pH xử lý đến COD của nước thải đầu ra**

Kết quả cho thấy, pH có ảnh hưởng rất rõ rệt đến hiệu quả xử lý. Với pH từ 6 đến 8, COD của nước thải đầu ra đạt mức cho phép, dưới 50 mgO/l. Với các pH thấp hơn (pH= 3-5), hoặc pH cao hơn (pH= 9), hiệu quả xử lý bị hạn chế, chỉ tiêu COD của nước thải đầu ra vượt giá trị 50 mgO/l.

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố của một số tác giả mà theo đó, trong quá trình phản ứng quang hóa, pH cũng có thể ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng quang xúc tác [3-6]. Cũng theo các tác giả này, ảnh hưởng của pH đến hoạt tính quang của xúc tác TNTs/ZnO có thể được giải thích dựa vào điểm đẳng điện ( $pH_{pzc}$ ) của composit này. ZnO có  $pH_{pzc}$  xấp xỉ 8,5 và  $TiO_2$  anatase có  $pH_{pzc}$  trong khoảng 5 – 7. Hợp phần chủ yếu của xúc tác là ZnO (ZnO chiếm đến 78% về khối lượng, TNTs chỉ chiếm 10% về khối lượng), do đó,  $pH_{pzc}$  của TNTs/ZnO sẽ có xu hướng nằm giữa giá trị  $pH_{pzc}$  của ZnO và  $TiO_2$  và có  $pH_{pzc}$  vào khoảng 8,2. Do đó, bề mặt của xúc tác có thể trở nên tích điện dương ở pH thấp hơn 8,2 và tích điện âm ở pH cao hơn 8,2. Kết quả là, ở pH thấp hơn 8,2, bề mặt xúc tác TNTs/ZnO có khả năng hấp phụ các anion chất hoạt động

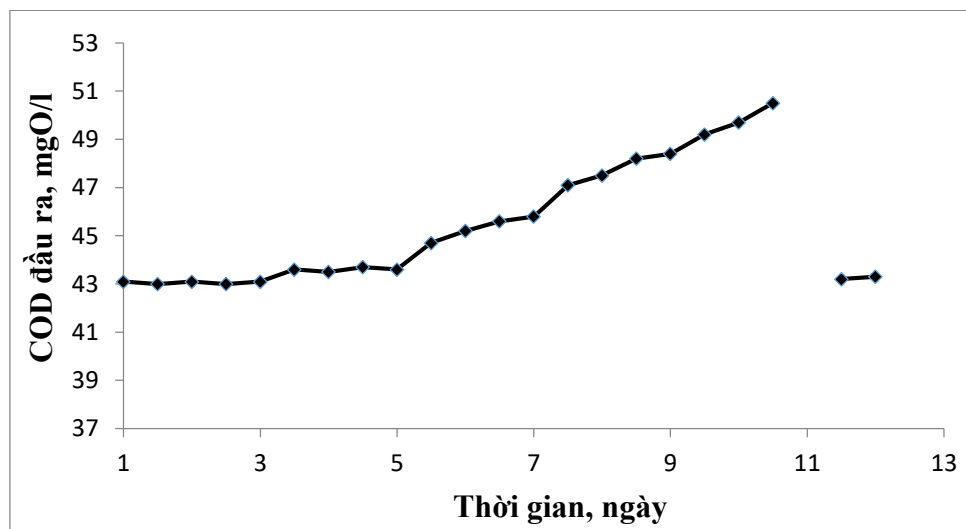
bề mặt LAS thông qua nhóm  $\text{SO}_3^-$  một cách dễ dàng hơn dẫn đến làm tăng khả năng phản ứng giữa các gốc hydroxyl trên xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  với các nguyên tử cacbon trong vòng phenyl. Ngược lại, ở pH cao hơn 8,2, lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt  $\text{TiO}_2$  và các phân tử chất hoạt động bề mặt LAS tăng lên do bề mặt xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  lúc này tích điện âm dẫn tới làm giảm khả năng phản ứng.

Tuy nhiên, theo một số tác giả [84], ở  $\text{pH} < 6$ , xảy ra quá trình bào mòn quang hóa của  $\text{ZnO}$  dưới ánh sáng chiếu xạ UV, dẫn đến giảm hiệu quả xử lý của toàn quá trình. Vì vậy, có thể nói, kết quả xác định giá trị pH thích hợp cho quá trình xử lý nước thải bằng xúc tác  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  là trong khoảng từ 6 – 8 trên đây là hợp lý.

### 3.5.5. Đánh giá độ bền hoạt tính và xác định phương pháp tái sinh xúc tác

Để đơn giản hóa quá trình thực nghiệm, chúng tôi tiến hành đánh giá độ bền của xúc tác được tiến hành trong điều kiện chiếu đèn thủy ngân cao áp. Ngoài ra, tùy tình hình, độ bền xúc tác sẽ được xác định bằng phương pháp ngoại suy, có nghĩa là dựa vào sự giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian để suy ra thời gian làm việc có hiệu quả của xúc tác.

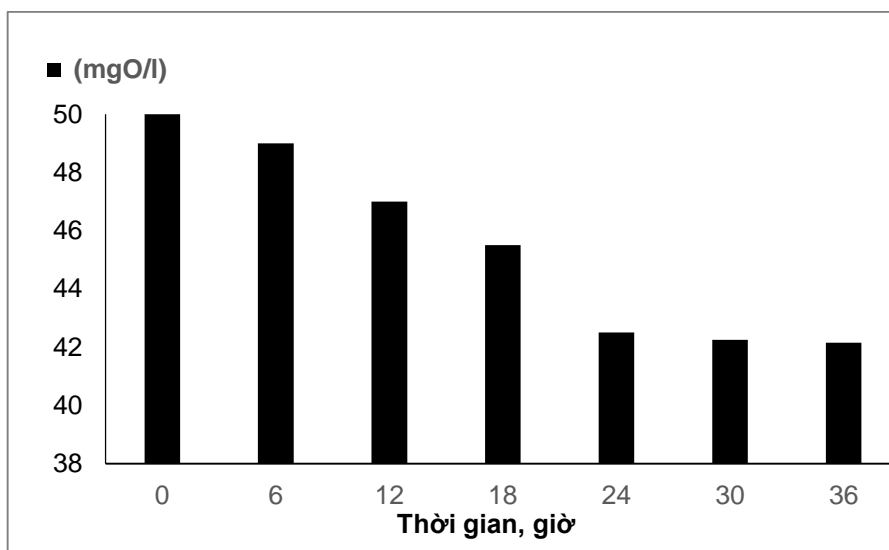
Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 3.74.



**Hình 3.74: Độ bền hoạt tính của xúc tác và hiệu quả tái sinh**

Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác giảm nhẹ theo thời gian phản ứng nhưng vẫn đảm bảo COD của nước thải đầu ra đạt yêu cầu ( $< 50 \text{ mg O/l}$ ) sau 10 ngày làm việc, hoạt tính chỉ giảm khoảng 4,1%. Với mức độ giảm hoạt tính như vậy trong quá trình xử lý nước thải, xúc tác được coi là bền hoạt tính. Điều này được giải thích là do quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp quang hóa là công đoạn xử lý tinh mà ở đó, nước thải chỉ còn chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy bằng các phương pháp thông thường, hầu như không còn chứa các tạp chất cơ học hoặc các tạp chất khác có thể làm ngộ độc hoặc che phủ các tâm xúc tác. Ngoài ra, độ bền cao của xúc tác còn có thể được giải thích là nhờ pha hoạt tính đã được phân tán rất đồng đều ở kích cỡ nano trên bề mặt chất mang và quá trình diễn ra ở nhiệt độ thường nên đã tránh được hiện tượng co cụm của các tâm hoạt tính trong quá trình làm việc của xúc tác.

Áp dụng phương pháp thường được sử dụng cho xúc tác quang  $\text{TiO}_2$ , tiến hành cho nước chảy qua lớp xúc tác với tốc độ dòng bằng tốc độ dòng chất phản ứng, kết hợp chiếu đèn để hoàn nguyên xúc tác. Kết quả đánh giá sự phụ thuộc của hiệu quả tái sinh xúc tác vào thời gian tái sinh được trình bày trong hình 3.75.

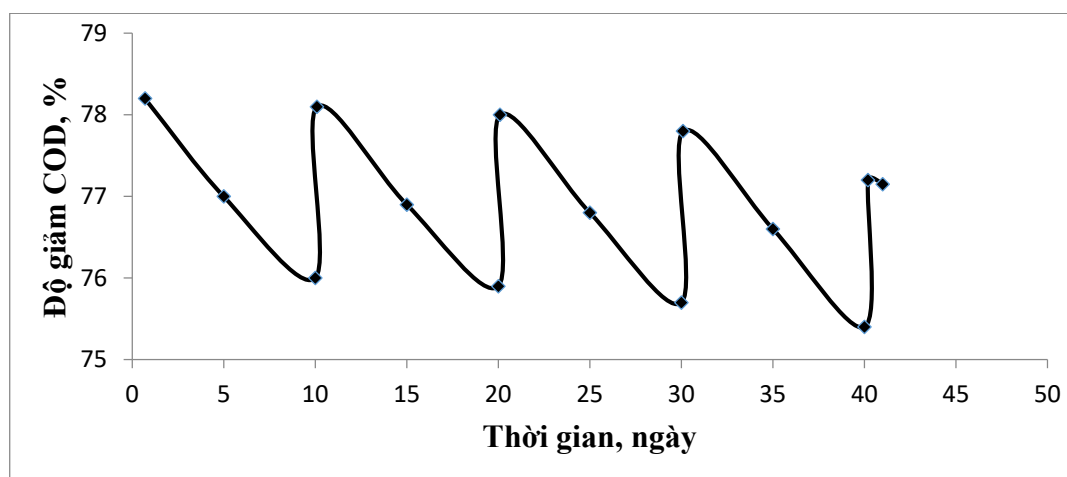


**Hình 3.75: Ảnh hưởng của thời gian tái sinh đến hoạt tính xúc tác sau tái sinh**

Kết quả này cho thấy, tăng thời gian tái sinh, hoạt tính của xúc tác sau tái sinh tăng lên và đạt được giá trị COD của nước thải đầu ra tương đương xúc tác mới (43,1

mgO/l) sau 24 giờ tái sinh. Tiếp tục tăng thời gian tái sinh lên hơn 24 giờ, hoạt tính của xúc tác sau tái sinh gần như không tăng nữa. Như vậy, để xúc tác đã qua sử dụng lại trở hoạt tính ban đầu, thời gian tái sinh cần thiết là 24 giờ.

Kết quả đánh giá tuổi thọ của xúc tác tái sinh (hình 3.76) cho thấy, thời gian làm việc của xúc tác tái sinh gần như tương đương với thời gian làm việc của xúc tác trước khi tái sinh. Cụ thể, sau 10 ngày làm việc trong chu kỳ đầu tiên, độ giảm COD của nước thải đầu ra so với đầu vào là từ 78,2% xuống 76,0% và sau một ngày tái sinh, hoạt tính xúc tác lại tăng lên đến 78,1%. Sau chu kỳ làm việc thứ hai kéo dài 3 ngày nữa, hoạt tính xúc tác giảm xuống còn 75,9% và sau tái sinh lần thứ hai, hoạt tính xúc tác lại tăng lên đến 78,0%. Cứ như vậy, sau 4 chu kỳ làm việc, tương đương 40 ngày, độ chuyển hóa giảm xuống còn 75,4% và sau khi tái sinh, độ chuyển hóa của xúc tác tăng lên đến 77,1%.



**Hình 3.76: Đánh giá độ ổn định của qui trình**

Những kết quả này cho thấy hiệu quả của phương pháp tái sinh cả về phương diện nâng cao hoạt tính của xúc tác đã qua sử dụng lẫn ổn định tuổi thọ của xúc tác tái sinh. Tuy nhiên, điều đó không có nghĩa là hoạt tính của xúc tác ổn định mãi mãi. Xem xét một cách kỹ lưỡng hơn nhận thấy, sau mỗi lần tái sinh, độ chuyển hóa của xúc tác sau tái sinh (điểm bắt đầu của chu kỳ phản ứng tiếp theo) thấp hơn một chút so với độ chuyển hóa trước chu kỳ phản ứng trước đó. Một cách tổng quát, nếu như độ chuyển hóa của

xúc tác trong thời gian đầu của chu kỳ làm việc đầu tiên là 78,2% thì độ chuyển hóa tại thời gian đầu của chu kỳ làm việc thứ năm là 77,1%. Điều đó chứng tỏ, sau 4 chu kỳ “làm việc - tái sinh” xúc tác bị giảm khoảng 1% hoạt tính.

Nhìn chung, trong công nghiệp, một xúc tác được xem là giảm hoạt tính, cần phải thay mới khi nó bị mất khoảng 30% hoạt tính so với ban đầu. Tuy nhiên, trong thực tế công nghiệp, thường thì không khi nào người ta đợi xúc tác mất hoạt tính rồi thay toàn bộ mà người ta thường áp dụng giải pháp định kỳ lấy bớt xúc tác đã qua sử dụng và bổ sung xúc tác mới. Trong trường hợp này, theo suy luận, sau khoảng 3 năm làm việc liên tục mới cần thay toàn bộ xúc tác, nếu như không định kỳ thay một phần xúc tác đã qua sử dụng bằng xúc tác mới.

Nếu chọn giải pháp thay định kỳ, cứ mỗi 6 tháng có thể tiến hành thay 10% khối lượng xúc tác đã qua sử dụng bằng 10% khối lượng xúc tác mới.

### **3.5.6. Đánh giá chất lượng của nước thải chứa hợp chất hữu cơ ô nhiễm sau xử lý**

Nước thải chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sau xử lý được đánh giá thông qua các chỉ số TOC, COD nhằm đánh giá hàm lượng các chất hữu cơ còn trong nước thải. Kết quả phân tích được chỉ ra trong bảng 3.12

**Bảng 3.12. Các chỉ tiêu hóa - sinh của nước thải sau khi xử lý quang hoá**

<b>STT</b>	<b>Chỉ tiêu thử nghiệm</b>	<b>Kết quả sau xử lý tinh</b>
2	<b>TOC, mg/l</b>	<b>12,6</b>
3	<b>COD,mg/l</b>	<b>48,8</b>

Kết quả trên bảng 3.12 cho thấy, Tổng hàm lượng các chất hữu cơ trong nước thải sau xử lý đã có sự sụt giảm đáng kể tương ứng với chỉ số TOC giảm từ 52,6 xuống còn 12,6, tương ứng 76% các chất hữu cơ khó phân hủy đã được loại bỏ thông qua quá trình quang hóa trên xúc tác TNTs/ZnO, hay nói cách khác xúc tác TNTs/ZnO có khả năng xử lý hiệu quả các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải nhà máy sản xuất bột giặt.

## KẾT LUẬN

Luận án đã thu được các kết quả sau đây:

- Đã nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng các tính chất lý hóa và đánh giá hoạt tính quang hóa của 6 hệ xúc tác quang hóa trên cơ sở nano  $\text{TiO}_2$  tổng hợp được bao gồm: TNTs, TNTs/MWCNTs, TNTs/ZnO,  $\text{TiO}_2$  sol,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Đặc biệt, đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp ống  $\text{TiO}_2$  nano từ  $\text{TiO}_2$  thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt động một bước và đề xuất cơ chế hình thành ống. Đây là phương pháp đơn giản, hiệu quả, cho phép tổng hợp được ống nano  $\text{TiO}_2$  có chất lượng cao và đồng đều (đường kính khoảng 10 nm, diện tích bề mặt riêng đạt  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Đã chứng minh được hiệu ứng “hiệp trợ” - synergy giữa hai thành phần MWCNTs và ống  $\text{TiO}_2$  nano trong xúc tác MWCNTs/TNTs, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác so với hoạt tính của các thành phần riêng rẽ. Xác định được tỉ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs thích hợp nhất là 1/1. Trong tổ hợp MWCNTs/TNTs, TNTs (với bề dày trung bình của thành ống khoảng 2 nm) được phân tán và gắn lên thành của MWCNTs (có bề dày 5 nm) một cách đồng đều. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang oxy hóa  $\text{H}_2\text{S}$  trên chất xúc tác MWCNTs/TNTs cho thấy, xúc tác thu được có hoạt tính quang hóa cao và ổn định trong một thời gian dài (1.000 phút). Đồng thời chất xúc tác này cũng có độ chọn lọc lưu huỳnh cao, đạt 100% trong khoảng 200 phút đầu tiên của phản ứng;
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp sol nano  $\text{TiO}_2$  từ  $\text{TiCl}_4$  và xác định được các điều kiện phản ứng thích hợp. Sol  $\text{TiO}_2$ , có kích thước hạt 12 nm, hình dáng “hạt thóc”, phân tán tốt, được tổng hợp ở điều kiện hàm lượng  $\text{TiO}_2$  0,7%; pH= 8; nhiệt độ  $97^\circ\text{C}$ ; thời gian 30 giờ. Xúc tác trên cơ sở sol  $\text{TiO}_2$ , được điều chế bằng phương pháp phủ sol  $\text{TiO}_2$  lên bề mặt nền thủy tinh đã thể hiện hoạt tính trong phản ứng quang oxy hoá xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả

- này cho thấy, sol  $\text{TiO}_2$  thu được có khả năng ứng dụng hiệu quả làm lớp phủ tự làm sạch, bằng phương pháp phủ đơn giản mà không cần qua quá trình xử lý nhiệt;
- Đã xác định được các điều kiện phản ứng thích hợp tổng hợp sol nano  $\text{SiO}_2$  từ TEOS. Sol  $\text{SiO}_2$  có kích thước hạt khoảng 23nm, phân tán tốt, được tổng hợp ở điều kiện nồng độ  $[\text{Si}]=0,4\text{M}$ , nhiệt độ phản ứng  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=8$ .
  - Đã nghiên cứu một cách hệ thống các tham số ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác quang oxy hoá trên cơ sở  $\text{ZnO/TNTs}$ , trên hệ thiết bị phản ứng liên tục, xúc tác có khả năng loại bỏ LAS trong nước thải lên đến 76%.



## TÍNH MỚI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Luận án đã thu được kết quả mới như sau:

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp ống  $\text{TiO}_2$  nano từ  $\text{TiO}_2$  thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt động một bước và đề xuất cơ chế hình thành ống. Đây là phương pháp đơn giản, hiệu quả, cho phép tổng hợp được ống nano  $\text{TiO}_2$  có chất lượng đồng đều;
- Đã tổng hợp thành công tổ hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở ống  $\text{TiO}_2$  nano và ống nano carbon MWCNTs và chứng minh được hiệu ứng “hiệp trợ” - synergie giữa hai thành phần MWCNTs và TNTs, làm giảm sự tái tổ hợp giữa các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh;
- Đã xác định được tỷ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs thích hợp cho hệ xúc tác MWCNTs/TNTs là 1/1. Hệ xúc tác có hoạt tính quang hóa cao và ổn định hoạt tính trong phản ứng oxy hóa  $\text{H}_2\text{S}$ . Đồng thời chất xúc tác này cũng có độ chọn lọc lưu huỳnh cao, đạt 100% trong khoảng 200 phút đầu tiên của phản ứng;
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống điều kiện tổng hợp hệ xúc tác trên cơ sở sol  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  bằng phương pháp nhúng phủ. Xúc tác có hoạt tính cao, mở ra hướng ứng dụng xúc tác quang hoá trên cơ sở sol nano  $\text{TiO}_2$  trong bề mặt tự làm sạch.
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống các tham số ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác quang oxy hoá trên cơ sở  $\text{ZnO}/\text{TNTs}$ , trên hệ thiết bị phản ứng liên tục, xúc tác có khả năng loại bỏ LAS trong nước thải lên đến 76%.

## CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Lien Thi Tran, Tuyet Mai Thi Nguyen, Thanh Thuy Thi Tran, **Minh Tu Pham**, Manh Hung Do, Dinh Lam Nguyen; Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process; Journal of Materials Science; Volume 49, Issue 16, pp 5617-5625 (2014).
2. Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Thu Trang Thi Nguyen, Manh Hung Do, **Minh Tu Pham**, Duy Hung Bui, Thanh Son Phan, Dinh Lam Nguyen, Synthesis of carbon nanotube/titanate nanotube composites with photocatalytic activity for H<sub>2</sub>S oxidation; Journal of Sulfur Chemistry, Vol 38, Issue 3, pp 264-278 (2017).
3. **Phạm Minh Tứ**, Phạm Đỗ Thanh Thùy, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Bích Ngọc, Âu Thị Hằng, Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến kích thước hạt trong quá trình tổng hợp nanosilica, Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 3(43)/2018, 16-20.
4. **Phạm Minh Tứ**, Đỗ Mạnh Hùng, Âu Thị Hằng, Nguyễn Bích Ngọc, Vũ Thị Thu Hà, Nghiên cứu điều chế sol TiO<sub>2</sub> từ tiền chất TiCl<sub>4</sub> ứng dụng làm xúc tác, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, số 2, 2018, 30-35.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Frank, S.N. and A.J. Bard, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(1): p. 303-304.
2. Habib, M.A., et al., *Synthesis and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their application as photocatalysts*. International Nano Letters, 2013. **3**(1): p. 5.
3. Akpan, U.G. and B.H. Hameed, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(2): p. 520-529.
4. Fox, M.A. and M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*. Chemical Reviews, 1993. **93**(1): p. 341-357.
5. Saquib, M., et al., *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Desalination, 2008. **219**(1): p. 301-311.
6. Yu, H., et al., *Preparation of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light\*\*Supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission (KJ050702), and the Natural Science Foundation Project of Chongqing Science and Technology Commission (No.2007BB7208)*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007. **15**(6): p. 802-807.
7. Wang, W., et al., *Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method*. Vol. 56. 2005. 305-312.
8. Chon Chen, C., C.-H. Cheng, and C.-K. Lin, *Template assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes*. Ceramics International, 2013. **39**(6): p. 6631-6636.
9. Karaman, M., et al., *Template assisted synthesis of photocatalytic titanium dioxide nanotubes by hot filament chemical vapor deposition method*. Applied Surface Science, 2013. **283**: p. 993-998.
10. Lee J, K.D., Hong S-H, Jho JY, , *A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by template-assisted method*. Actuators B: Chem, 2011: p.;160:1494–8;.
11. Na, S.-I., et al., *Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(5): p. 2560-2566.
12. Ou, H.-H. and S.-L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*. Separation and Purification Technology, 2007. **58**(1): p. 179-191.
13. Rattanaovoravipa, T., T. Sagawa, and S. Yoshikawa, *Photovoltaic performance of hybrid solar cell with TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays fabricated through liquid deposition*

- using ZnO template. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. **92**(11): p. 1445-1449.
14. Camposeco, R., et al., *Effect of the Ti/Na molar ratio on the acidity and the structure of TiO<sub>2</sub> nanostructures: Nanotubes, nanofibers and nanowires*. *Materials Characterization*, 2014. **90**: p. 113-120.
  15. Pang, Y.L., S. Bhatia, and A.Z. Abdullah, *Process behavior of TiO<sub>2</sub> nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution*. *Separation and Purification Technology*, 2011. **77**(3): p. 331-338.
  16. Feschet-Chassot, E., et al., *Tunable functionality and toxicity studies of titanium dioxide nanotube layers*. *Thin Solid Films*, 2011. **519**(8): p. 2564-2568.
  17. Ghicov, A., et al., *Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes*. *Electrochemistry Communications*, 2005. **7**(5): p. 505-509.
  18. Hassan, F.M.B., et al., *Functionalization of electrochemically prepared titania nanotubes with Pt for application as catalyst for fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(18): p. 5889-5895.
  19. Hwang, H.Y., et al., *Influence of the organic electrolyte and anodization conditions on the preparation of well-aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in dye-sensitized solar cells*. *Solar Energy*, 2011. **85**(7): p. 1551-1559.
  20. Jankulovska, M., T. Lana-Villarreal, and R. Gómez, *Hierarchically organized titanium dioxide nanostructured electrodes: Quantum-sized nanowires grown on nanotubes*. Vol. 12. 2010. 1356-1359.
  21. Jha, H., et al., *Fast formation of aligned high-aspect ratio TiO<sub>2</sub> nanotube bundles that lead to increased open circuit voltage when used in dye sensitized solar cells*. *Electrochemistry Communications*, 2011. **13**(3): p. 302-305.
  22. Song, Y.-Y., Z.-D. Gao, and P. Schmuki, *Highly Uniform Pt Nanoparticle Decoration on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: A Refreshable Platform for Methanol Electrooxidation*. Vol. 13. 2011.
  23. Srimuangmak, K. and S. Niyomwas, *Effects of Voltage and Addition of Water on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Prepared by Anodization Method*. *Energy Procedia*, 2011. **9**: p. 435-439.
  24. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., et al., *Investigation of electrocatalytic activity of titania nanotube supported nanostructured Pt–Ni catalyst towards methanol oxidation*. *Journal of Power Sources*, 2013. **225**: p. 20-26.
  25. Wang, H., et al., *High aspect-ratio transparent highly ordered titanium dioxide nanotube arrays and their performance in dye sensitized solar cells*. *Materials Letters*, 2012. **80**: p. 99-102.
  26. Abida, B., et al., *Hydrogenotitanates nanotubes supported platinum anode for direct methanol fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2013. **241**: p. 429-439.
  27. Guo, C., et al., *Effect of the support calcination temperature on selective hydrodesulfurization of TiO<sub>2</sub> nanotubes supported CoMo catalysts*. *Journal of Energy Chemistry*, 2013. **22**(3): p. 517-523.

28. Han, C.-H., et al., *Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **128**(1): p. 320-325.
29. Kasuga, T., *Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties*. Thin Solid Films, 2006. **496**(1): p. 141-145.
30. Lee, D.-S., et al., *Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Current Applied Physics, 2014. **14**(3): p. 415-420.
31. Méndez-Cruz, M., J. Ramírez-Solís, and R. Zanella, *CO oxidation on gold nanoparticles supported over titanium oxide nanotubes*. Catalysis Today, 2011. **166**(1): p. 172-179.
32. Wong, C.L., Y.N. Tan, and A.R. Mohamed, *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment*. J Environ Manage, 2011. **92**(7): p. 1669-80.
33. Xu, J.-C., et al., *Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **226**(1): p. 123-127.
34. *Nanocomposite Science and Technology*. Materials Today, 2003. **6**(11): p. 52.
35. Bessekhoad, Y., *Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> anocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques /TiO<sub>2</sub>*. Ph.D thesis, Université de Metz, 2003.
36. Jung, J.-Y., D. Lee, and Y.-S. Lee, *CNT-embedded hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers with high adsorption and photocatalytic activity under UV irradiation*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **622**: p. 651-656.
37. Dong, B., et al., *Novel Pt nanoclusters/titanium dioxide nanotubes composites for hydrazine oxidation*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **120**(2-3): p. 404-408.
38. Kasuga, T., et al., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
39. Kasuga, T., et al., *Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing*. Vol. 11. 1999. 1307-1311.
40. Eslami, H., et al., *Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes for Biomedical Applications*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016. **46**(8): p. 1149-1156.
41. Zhao, J., J. Han, and J.P. Lu, *Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles*. Physical Review B, 2002. **65**(19): p. 193401.
42. Woan, K., G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund, *Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO<sub>2</sub> Composites*. Advanced Materials, 2009. **21**(21): p. 2233-2239.
43. Wang, H., H.-L. Wang, and W.-F. Jiang, *Solar photocatalytic degradation of 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)–TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts*. Chemosphere, 2009. **75**(8): p. 1105-1111.

44. Zhou, W., et al., *Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO<sub>2</sub>/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity*. Chemosphere, 2010. **81**(5): p. 555-61.
45. Zhang, K., Z. Meng, and W. Oh, *Degradation of Rhodamine B by Fe-Carbon Nanotubes/TiO<sub>2</sub> Composites under UV Light in Aerated Solution*. Chinese Journal of Catalysis, 2010. **31**(7): p. 751-758.
46. Yu, Y., et al., *Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(1): p. 1-11.
47. Sampaio, M.J., et al., *Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 945-953.
48. Hamadani, M., et al., *Preparation of novel hetero-nanostructures and high efficient visible light-active photocatalyst using incorporation of CNT as an electron-transfer channel into the support TiO<sub>2</sub> and PbS*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013. **44**(5): p. 748-757.
49. Koo, Y., et al., *Synthesis and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub>-CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light*. Composites Part B: Engineering, 2014. **57**: p. 105-111.
50. Miranda, S.M., et al., *Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO<sub>2</sub>/CNT composites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **147**: p. 65-81.
51. Ashkarran, A.A., et al., *TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on carbon nanotubes for enhanced visible-light photo-induced activity*. Journal of Materials Research and Technology, 2015. **4**(2): p. 126-132.
52. Sampaio, M.J., et al., *Carbon-based TiO<sub>2</sub> materials for the degradation of Microcystin-LA*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **170-171**: p. 74-82.
53. Dai, K., et al., *Multiwalled Carbon Nanotube-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite for Visible-Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Evolution*. Vol. 2014. 2014. 1-8.
54. Hamid, S.B.A., et al., *Multiwalled carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a highly active photocatalyst for photodegradation of Reactive Black 5 dye*. Chinese Journal of Catalysis, 2014. **35**(12): p. 2014-2019.
55. Zeng, Q., et al., *A green method to prepare TiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposites with high photocatalytic activity and insights into the effect of heat treatment on photocatalytic activity*. RSC Advances, 2015. **5**(18): p. 13430-13436.
56. Nam, W., K. Woo, and G. Han, *Photooxidation of anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalyst*. Vol. 15. 2009. 348-353.
57. Shifu, C. and C. Gengyu, *Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>/beads by sunlight*. Solar Energy, 2005. **79**(1): p. 1-9.

58. Tian, J., et al., *Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(1): p. 205-214.
59. Andreas Hanel \*, P.M., Adriana Zaleska \*, Jan Hupka *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized on glass beads*. Physicochem. Probl. Miner. Process, 2010. **45**(2010): p. 49-56.
60. Shavisi, Y., et al., *Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO<sub>2</sub>/LECA photocatalyst*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 2806-2813.
61. Yamashita, H., et al., *TiO<sub>2</sub> photocatalyst loaded on hydrophobic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> support for efficient degradation of organics diluted in water*. Applied Catalysis A: General, 2008. **350**(2): p. 164-168.
62. Liu, J., et al., *Dye-sensitized solar cells based on ZnO nanoflowers and TiO<sub>2</sub> nanoparticles composite photoanodes*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014. **25**(2): p. 1122-1126.
63. Boro, B., et al., *Nano-structured TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 2264-2270.
64. Iari, N., S. Ahangarani, and A. Shanaghi, *Effect of Different TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Multilayer Coatings Applied by Sol-Gel Method on Antireflective Property*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015. **24**(7): p. 2645-2652.
65. Ijadpanah-Saravi, H., et al., *Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(31): p. 14647-14655.
66. Panwar, K., M. Jassal, and A.K. Agrawal, *TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity*. RSC Advances, 2016. **6**(95): p. 92754-92764.
67. Moongraksathum, B. and Y.-W. Chen, *Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> neutral sol by peroxo sol-gel method and its application on photocatalytic degradation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. **77**(2): p. 288-297.
68. Jal, P.K., et al., *Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **240**(1): p. 173-178.
69. Lok, B.M., *Process for the preparation of stable silica sol*. US Patent, 1982. **4,343,717**.
70. Cheng Liu, H., et al., *The preparation and growth of colloidal particles of concentrated silica sols*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **74**(1): p. 7-13.
71. Hyung Mi Lim, J.L., Jeong – Hwan Jeong, Seong – Geun Oh, Seung – Ho Lee, *Comparative study of various preparation methods of colloidal silica*. Engineering, 2010. **2**: p. 998 – 1005.

72. Tsai, M.-S., *The study of formation colloidal silica via sodium silicate*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **106**(1): p. 52-55.
73. Tadanaga, K., et al., *Synthesis of monodispersed silica nanoparticles with high concentration by the Stöber process*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013. **68**(2): p. 341-345.
74. Kim, S.-S., et al., *Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles*. Ceramics International, 2004. **30**(2): p. 171-175.
75. Bui, T.-H., et al., *Solar purification and potabilization of water containing dyes*. Research on Chemical Intermediates, 2007. **33**(3): p. 421-431.
76. S.N. Hosseini, S.N.B., *Removal of alkylbenzene sulfonate (ABS) from detergent industries wastewater by activated sludge*. Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, 2005(Rhodes island, Greece, 1 – 3 September 2005).
77. Yüksel, E., İ.A. Şengil, and M. Özacar, *The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method*. Chemical Engineering Journal, 2009. **152**(2): p. 347-353.
78. Ariffin, M., et al., *FENTON DEGRADATION OF LINEAR ALKYL BENZENE SULPHONATES (LAS)*. 2007.
79. Taffarel, S.R. and J. Rubio, *Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB*. Minerals Engineering, 2010. **23**(10): p. 771-779.
80. Mehrvar, M. and S.H. Venhuis, *Photocatalytic treatment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water*. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2005. **40**(5): p. 1003-12.
81. Yeyen Maryani, R.-a.K.T., Wawang Suratno, Siti Rochani, *Photocatalytic degradation of surfactants anionic as detergent active compound using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts*. Call for paper of Journal of Materials Science and Engineering USA, 2011.
82. Đồng Thị Kim Loan, *Nghiên cứu chế tạo màng TiO<sub>2</sub> và ứng dụng vào việc xử lý chất màu khó phân hủy*. Đề tài nghiên cứu khoa học, 2008(Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam).
83. Cường, N.V., *Nghiên cứu chế tạo xúc tác quang trên cơ sở vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> và ứng dụng trong xử lý nước nhiễm Phenol*, *Phát triển Khoa học & Công nghệ Môi trường, số 2 tr.17-28*. Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, 2009. **T. 12, S. 2 (2009)**.
84. Lê D. T, *Nghiên cứu các quá trình điều chế và tính chất của bột TiO<sub>2</sub> kích thước nanomet được biến tính bằng N và Fe*, . Luận án Tiến sĩ, 2013 (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội).
85. Ngô T. H. L, *Nghiên cứu chế tạo và tính chất của bán dẫn pha từ loăng TiO<sub>2</sub> anatase pha tạp Co bằng phương pháp sol-gel và phún xạ catốt*. Luận án Tiến sĩ, 2011(Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).



86. Nguyễn C. K, *Chế tạo vật liệu nano TiO<sub>2</sub> pha Fe, Co, Ni, N, vật liệu TiO<sub>2</sub>/GaN và nghiên cứu một số tính chất vật lý của chúng* Luận án Tiến sĩ, 2012 (Đại học Sư phạm Hà Nội).
87. Nguyễn V. H, *Nghiên cứu điều chế, khảo sát cấu trúc và tính chất của bột titan đioxit biến tính bởi một số ion kim loại chuyển tiếp.* Luận án Tiến sĩ, 2012 (Viện Công nghệ Xạ hiêm).
88. Anh Tuan Vu, Q.T.N., Thi Hai Linh Bui, Manh Cuong Tran, Tuyet Phuong Dang and Thi Kim Hoa Tran, *Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalyst doped by transition metal ions (Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and V<sup>5+</sup>).* Adv. Nat. Sci, 2010. **Nanosci. Nanotechnol. 1.**
89. Nguyễn Thị Huệ, *Nghiên cứu xử lý ô nhiễm không khí bằng vật liệu sơn nano TiO<sub>2</sub>/Apatite, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và TiO<sub>2</sub>/bông thạch anh.* KC08.26/06-10, 2010.
90. Nguyen Minh Hoan, N.V.C., Nguyen Hong Lien, Le Minh Thang,, *Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of chromium (VI).* Tạp chí hóa học 2011. **T49(2ABC)(307-313).**
91. Nguyễn Văn Dũng, *Application of Photocatalysis to environmental protection.* Lớp học chuyên đề Việt Pháp "Xúc tác và Môi trường", 2008.
92. Hà, V.T.T., *Nghiên cứu tổng hợp xúc tác quang hóa "Micro nano composit" trên cơ sở TiO<sub>2</sub> - nano cacbon mang trên vật liệu đệm cacbon có cấu trúc.* Đề tài nghiên cứu cơ bản 2010-2012, 2012.
93. Hà, V.T.T., *Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh (H<sub>2</sub>S và COS) trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhằm thay thế sản phẩm nhập ngoại.* Đề tài cấp Nhà nước giao trực tiếp cho Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu, 2013.
94. Lâm, N.Đ., *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu cacbon nano (nanotube và nanofiber) bằng phương pháp phân hủy xúc tác các hợp chất chứa cacbon trong điều kiện Việt Nam.* Báo cáo Tổng kết đề tài cấp bộ - Bộ Giáo dục và Đào tạo, 2008.
95. *SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanostructure Films on Windshields Prepared by Sol-Gel Dip-Coating Technique for Self-Cleaning and Photocatalytic Applications.* Nanoscience and Nanotechnology, 2012.
96. Wu, X., et al., *Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation.* Solid State Communications, 2005. **136(9):** p. 513-517.
97. Wong, C.L., Y.N. Tan, and A.R. Mohamed, *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment.* Journal of Environmental Management, 2011. **92(7):** p. 1669-1680.
98. Bavykin, D.V., et al., *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes.* Journal of Materials Chemistry, 2004. **14(22):** p. 3370-3377.
99. Wang, H., et al., *Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO<sub>2</sub> composite in aqueous solution under solar irradiation.* Water Research, 2009. **43(1):** p. 204-210.

100. Muduli, S., et al., *Enhanced Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hydrothermally Synthesized TiO<sub>2</sub>-MWCNT Nanocomposites*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(9): p. 2030-2035.
101. Chen, H., et al., *Effective photocatalytic degradation of atrazine over titania-coated carbon nanotubes (CNTs) coupled with microwave energy*. J Phys Chem A, 2011. **115**(14): p. 3034-41.
102. Iwabuchi, A., C.-k. Choo, and K. Tanaka, *Titania Nanoparticles Prepared with Pulsed Laser Ablation of Rutile Single Crystals in Water*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(30): p. 10863-10871.
103. Silva, C.G. and J.L. Faria, *Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: Synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO<sub>2</sub> matrix*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1): p. 81-89.
104. Yang, S., et al., *Synthesis of titanium dioxide with oxygen vacancy and its visible-light sensitive photocatalytic activity*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(4): p. 531-537.
105. Yao, Y., et al., *Photoreactive TiO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(13): p. 4952-4957.
106. Xu, Y.-J., Y. Zhuang, and X. Fu, *New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(6): p. 2669-2676.
107. Zhang, N., et al., *Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts*. Chemical Reviews, 2015. **115**(18): p. 10307-10377.
108. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews, 1995. **95**(1): p. 69-96.
109. Wang, W., et al., *Visible Light Photodegradation of Phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> Composite Catalysts Prepared by a Modified Sol-Gel Method*. Vol. 235. 2005. 194-199.
110. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1957. **2nd Ed.**
111. Nabok, A.V., *Organic and inorganic Nanostructures*. Artech House Publishers, 2005. **2nd edition.**
112. Enbody, D.T.a.R.J., *Science and Application of nanotubes*. Springer – Verlag, 2000.
113. Sasirekha, N., B. Rajesh, and Y.-W. Chen, *Synthesis of TiO<sub>2</sub> sol in a neutral solution using TiCl<sub>4</sub> as a precursor and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent*. Thin Solid Films, 2009. **518**(1): p. 43-48.
114. Hua, Z., et al., *Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos*. Water Research, 1995. **29**(12): p. 2681-2688.

115. Choi, W., A. Termin, and M.R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(51): p. 13669-13679.
116. Hong, Y.J., *Preparation and characterization of sol-gel derived peroxo titania and its application for nano-crystalline dyesensitized solar cell*. Ph.D.thesis, 2002(university of New South Wales, Sydney, Australia).