**MỞ ĐẦU**

1. **Lý do chọn đề tài**

Trong những năm gần đây, titan dioxit đã được ứng dụng rộng rãi với vai trò là chất xúc tác quang hóa. Tuy nhiên, chỉ có những bức xạ tử ngoại, chiếm khoảng 4% bức xạ mặt trời, ứng với các photon có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của TiO2 là được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hóa. Do đó, các hướng nghiên cứu về tăng khả năng quang hóa của TiO2 trong vùng ánh sáng khả kiến được phát triển rất nhiều để sử dụng có hiệu quả hơn đặc tính quang hóa của loại vật liệu này. Ngoài ra, người ta cũng đặc biệt chú trọng đến việc phối hợp titan oxit với các dạng vật liệu nano carbon, để tận dụng các đặc tính ưu việt của vật liệu này như khả năng dẫn điện rất tốt, đường kính có kích thước nano, độ hấp phụ cao và độ đen tuyệt đối, nhằm tạo được hiệu ứng hiệp đồng rất tích cực với titan oxit, dẫn đến việc hình thành một hệ thống xúc tác có hoạt tính quang hóa rất mạnh ngay trên bề mặt. Điều này giúp cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng cũng như giảm tốc độ tái hợp của e- và h+, tạo ra các tâm oxi hóa - khử riêng biệt.

Mặc dù vậy, phương pháp phổ biến được sử dụng để đưa TiO2 lên vật liệu nano carbon vẫn là phương pháp sol-gel đi từ các tiền chất của alkoxit titan có giá thành rất cao, cộng thêm các điều kiện khắt khe trong xử lý nhiệt khi có mặt của carbon để tạo pha anatas (pha tinh thể hoạt tính quang hóa nhất của TiO2). Điều này khiến cho giá thành xúc tác tăng lên rất nhiều.

**2. Mục tiêu nghiên cứu**

Mục tiêu của luận án là tổng hợp ra loại vật liệu quang hóa thế hệ mới “micro nano composit” trên cơ sở TiO2 - nano carbon bằng các phương pháp đơn giản và hiệu quả từ các nguồn nguyên liệu sẵn có.

1. **Ý nghĩa khoa học và thực tiễn**

Luận án đã nghiên cứu tổng hợp các chất xúc tác trên cơ sở tổ hợp các thành phần TiO2 và nano carbon, có hoạt tính quang hóa cao trong vùng ánh sáng khả kiến. Đặc biệt, đã khảo sát một cách hệ thống các điều kiện tổng hợp xúc tác và chứng minh bằng thực nghiệm cơ chế TIP Growth hình thành CNF, hiệu ứng hiệp trợ “hiệp trợ” - synergie giữa hai thành phần CNT và TiO2 trong xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác so với hoạt tính của các thành phần riêng rẽ; đã sơ bộ tìm hiểu cơ chế phản ứng quang oxi hóa các hợp chất lưu huỳnh trên xúc tác tổ hợp TiO2/nanocacbon. Ngoài ra, đã chứng minh bằng phương pháp huỳnh quang ánh sáng hiệu ứng giảm sự tái tổ hợp giữa các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh nhờ sự có mặt của CNT trong xúc tác, từ đó, đề xuất cơ chế của phản ứng tăng cường quang hóa của composit trên cở TiO2 và CNT. Những kết quả đó thể hiện rõ giá trị khoa học của luận án.

**Các kết quả nghiên cứu quá trình quang xúc tác xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải và quá trình quang oxy hóa các hợp chất chứa lưu huỳnh khó phân hủy trong nhiên liệu thể hiện** ý nghĩa về mặt thực tiễn của luận án, tạo tiền đề cho những nghiên cứu ứng dụng xúc tác quang hóa trong việc phòng ngừa và xử lý ô nhiễm môi trường.

**4. Những đóng góp mới của luận án**

**1. Luận án đã tổng hợp thành công chất mang trên cơ sở sợi nano carbon phát triển trên nền đệm carbon và chứng minh được cơ chế phát triển của sợi nano carbon.** Đây là lần đầu tiên cơ chế TIP Growth hình thành CNF được chứng minh một cách thành công bằng phương pháp SEM.

2. **Luận án đã** tổng hợp thành công các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF bằng phương pháp “dán” TiO2 thương mại trên CNT hoặc CNF/đệm C bởi lớp hồ dán là TiO2 sol-gel và xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) bằng phương pháp gel hoá dị thể TiO2 thương mại và CNT với tác nhân gel hoá natri alginat và đã chứng minh được hiệu ứng “hiệp trợ” - synergie giữa hai thành phần CNT và TiO2 trong xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác so với hoạt tính của các thành phần riêng rẽ.

**3. Luận án đã tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất mang xúc tác đến hoạt tính xúc tác và thấy rằng** xúc tác trên cơ sở chất mang than hoạt tính dạng hạt cho hiệu quả quang hóa rất thấp và hoạt tính giảm nhanh theo thời gian làm việc. Ngược lại, xúc tác trên cơ sở chất mang CNF/đệm C có hoạt tính cao và bền hoạt tính. Sau nhiều lần tái sinh, xúc tác vẫn có hoạt tính ổn định và vẫn đạt độ chuyển hóa 100% trong một thời gian dài.

4. **Luận án đã** nghiên cứu phản ứng quang oxy hóa các hợp chất DBT và 4,6-DMDBT trên các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/CNT-(alginat), TiO2 thương mại, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT và tìm hiểu cơ chế phản ứng quang oxi hóa các hợp chất lưu huỳnh trên xúc tác tổ hợp TiO2/nanocarbon. Ngoài ra, đã chứng minh được bằng phương pháp huỳnh quang ánh sáng hiệu ứng giảm sự tái tổ hợp giữa các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh trong xúc tác composit nhờ sự có mặt của CNT trong xúc tác, từ đó, đề xuất cơ chế của phản ứng tăng cường hoạt tính quang hóa của composit trên cở TiO2 và CNT.

**5. Cấu trúc của luận án**

Luận án gồm 130 trang, được chia thành các phần như sau: Mở đầu 02 trang; tổng quan 38 trang; thực nghiệm 22 trang; kết quả và thảo luận 52 trang; kết luận 02 trang; các điểm mới của luận án 01 trang; danh mục các công trình đã công bố 01 trang; tài liệu tham khảo 12 trang (gồm 109 tài liệu). Luận án có 15 bảng, 76 hình vẽ và đồ thị.

**B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN**

**CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN**

Phần này tác giả đã tổng quan vật liệu quang hóa trên cơ sở titan dioxit, cấu trúc của vật liệu nano cacbon và tác dụng tương hỗ của vật liệu nano cacbon khi phối hợp cùng TiO2 trong vai trò xúc tác cho các phản ứng quang hóa.

**CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

Thực nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ Lọc – Hóa dầu – Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam và Phòng thí nghiệm Khoa Hóa học – ĐH Bách Khoa – ĐH Đà Nẵng.

**2.1. ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC**

**- Tổng hợp vật liệu CNT:** Vật liệu CNT được tổng hợp bằng phương pháp CVD (lắng đọng pha hơi hóa học), sử dụng nguyên liệu chính là LPG và H2 trên xúc tác Fe/γ-Al2O3.

**- Tổng hợp vật liệu C - CNF:** Vật liệu C – CNF được tổng hợp bằng phương pháp CVD trên đế C tẩm Ni (vai trò xúc tác), sử dụng nguyên liệu chính là LPG và H2.

**- Tổng hợp TiO2 sol-gel làm chất kết dính:** TiO2 sol-gel được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, từ các tiền chất isopropoxit titan (Ti(OC3H7)4). Ảnh hưởng của các yếu tố trong quá trình tổng hợp bao gồm: thành phần phần mol các hợp phần tạo gel, thời gian thủy phân, nhiệt độ thủy phân, pH, nhiệt độ và thời gian già hóa, chế độ xử lý nhiệt sau tổng hợp cũng được nghiên cứu.

- **Tổng hợp xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF**: Xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF được tổng hợp bằng phương pháp “dán” TiO2 thương mại trên CNT hoặc CNF/đệm C bởi lớp hồ dán là TiO2 sol-gel với **tỷ lệ** khối lượng **thích hợp của** các thành phần **đối của** xúc tác lần lượt tương ứng là 0,8/0,2/0,05; 0,15/0,2/0,7 và 1/0,3.

- **Tổng hợp xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat):** Các xúc tác quang hóa trên cơ sở composit của TiO2 TM/CNT-(aginat) được tổng hợp từ một hệ chứa TiO2 TM và CNT được phân tán bằng sóng siêu âm, sau đó được tạo hạt theo phương pháp gel hóa dị thể trong dung dịch CaCl2 với hệ keo là sodium alginate.

- **Tổng hợp TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT**: Xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT dùng làm xúc tác đối chứng được điều chế tương tự qui trình đã mô tả đối với xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT nhưng thay thế CNT bằng than hoạt tính và xúc tác có tỷ lệ khối lượng là TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT = 0,8/0,2/20. Than hoạt tính Norit Rox 0,8 có nguồn gốc từ Công ty Norit (Mỹ), có diện tích bề mặt riêng 1195,8 m2/g, thể tích lỗ xốp 0,84 ml/g, kích thước hạt khoảng 10µm. Xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT dạng bột sau khi điều chế được ép viên hình trụ, đường kính 3 mm, chiều dài 5-7 mm.

**2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC VÀ PHÂN TÍCH SẢN PHẨM**

Các mẫu xúc tác, nguyên liệu, sản phẩm được đặc trưng tính chất hóa lý bằng các phương pháp hiện đại như SEM, TEM, XRD, BET, TG/DTA, huỳnh quang PL.

**2.2. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC**

**2.2.1. Đánh giá hoạt tính xúc tác qua khả năng phân hủy xanh metylen**

***Chất model:*** Chuẩn bị dung dịch xanh metylen với nồng độ 200 mg/l. pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bằng các dung dịch H2SO4 và NaOH loãng được đến giá trị mong muốn.

***Nguồn sáng:*** Trong các thực nghiệm, có 2 nguồn bức xạ ánh sáng khác nhau được sử dụng là đèn cao áp hơi thủy ngân và ánh sáng mặt trời.

***2.3.1.1. Đánh giá hoạt tính xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/CNT***

Một lượng xúc tác tương đương 0,2g TiO2 được cho vào cốc thuỷ tinh rồi đặt vào thiết bị phản ứng, sau đó thêm 100 ml dung dịch MB 200 mg/l. Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 1 giờ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng, sau đó chiếu sáng bằng đèn thủy ngan hoặc ánh sáng mặt trời. Định kỳ lấy mẫu trong suốt thời gian phản ứng để phân tích hàm lượng MB còn lại, so sánh với mẫu ban đầu, từ đó tính toán được lượng MB đã phản ứng. Hoạt tính của xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/CNT sẽ được so sánh với các xúc tác TiO2 TM, TiO2 sol-gel, TiO2 sol-gel/CNT ở cùng điều kiện thực nghiệm.

***2.3.1.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/ CNF***

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính của xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/CNF được tiến hành trên hệ thiết bị quang hóa với chất phản ứng là dung dịch MB 200 mg/l được cho chảy qua ống phản ứng đã nạp đầy xúc tác với lưu lượng được khống chế. Hoạt tính của xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/ CNF sẽ được so sánh với các xúc tác TiO2TM/TiO2 sol-gel/THT dạng viên trụ ở cùng điều kiện thực nghiệm. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác được nghiên cứu, bao gồm: ảnh hưởng của thời gian lưu, cường độ chiếu sáng và độ bền của xúc tác.

**2.3.2. Ứng dụng xúc tác trong phản ứng oxi hóa quang hóa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải**

Các mẫu nước thải dùng để thử hoạt tính xúc tác là nước thải của các quá trình sản xuất chất tẩy rửa, thuốc bảo vệ thực vật có chứa nhiều các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, có COD trong khoảng từ 215 ÷ 350 mgO/l. 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 theo phương pháp ASTM D1252.

**2.3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác qua khả năng oxy hóa quang hóa DBT và 4,6-DMDBT trong diesel**

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác thông qua phản ứng oxy hóa quang hóa hợp chất DBT, 4,6 DMDBT và diesel thương mại được tiến hành trong pha lỏng, trên hệ thiết bị quang hóa với xúc tác rắn ở dạng huyền phù trong dung dịch lỏng.

***2.3.4. Phương pháp phân tích mẫu***

*Các phương pháp phân tích mẫu bao gồm :*

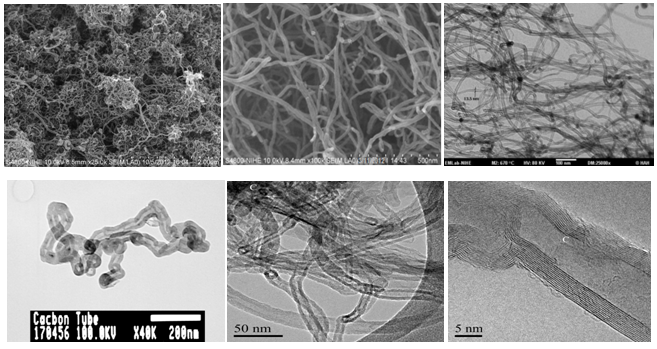
* Độ hấp thụ quang được đo trên máy UV-Vis (JENWAY 6305) ở bước sóng 650 nm, để làm cơ sở tính toán các giá trị nồng độ C0 và C lấy tại thời điểm t = 0, t = t của MB.
* COD của các mẫu trước và sau xử lý được tiến hành tại Trung tâm phân tích, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, theo phương pháp ASTM D1252.
* Các phân tích HPLC được tiến hành trên máy HPLC 1200 Agilent của Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ Lọc Hóa dầu - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
* Các phân tích GC-MS được tiến hành trên máy GC-MS Agilent Technologies 6890N của Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ Lọc Hóa dầu - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
* Hàm lượng lưu huỳnh tổng trước và sau khi quang oxi hóa, hấp phụ được xác định chính xác trên máy TS - 100V theo tiêu chuẩn ASTM D5453-06 Trace Sulfur Analyzer tại Phòng thử nghiệm xăng dầu - Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1- Số 8, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

**CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO CARBON**

**3.1.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu ống nano carbon (CNT)**

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc tế vi của vật liệu CNT tổng hợp trong phòng thí nghiệm được trình bày trong hình 3.1.

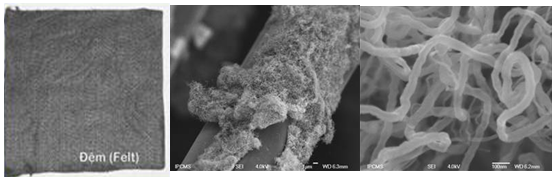


**Hình 3.1. Ảnh SEM và TEM của CNT**

Kết quả cho thấy, CNT thu được có độ đồng đều khá cao, đường kính ngoài của ống nằm trong khoảng 13 - 20 nm, có cấu trúc đa thành của CNT, với tổng bề dày của thành cỡ 5 nm, đường kính trong của ống nằm trong khoảng 10 nm, diện tích bề mặt riêng, SBET, là 172 m2/g.

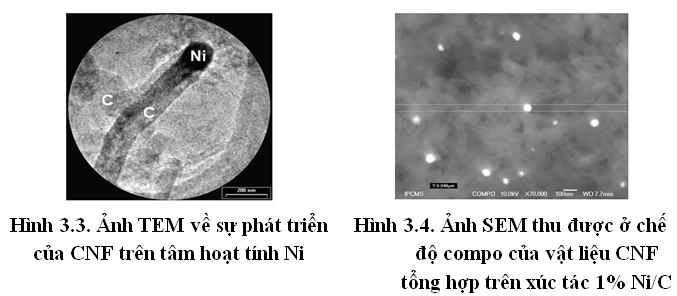
**3.1.2. Tổng hợp vật liệu C-CNF**

Hình 3.2 mô tả hình ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét của cấu tạo bên ngoài và cấu trúc của mẫu CNF sau khi được phát triển và định hình trên đệm carbon. Kết quả trên hình 3.2 cho thấy, các sợi carbon nano gắn rất chắc với bề mặt của đệm carbon.



**Hình 3.2.** **Đệm carbon và cấu trúc của CNF sau khi phát triển trên đệm carbon thu được từ ảnh SEM**

Kết quả nghiên cứu cấu trúc của mẫu CNF bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua - hình 3.3 cho thấy rõ các tâm xúc tác Ni được đẩy khỏi bề mặt của chất mang và định vị ở đầu carbon nano sợi.



Ảnh chụp bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) ở chế độ compo (kỹ thuật chụp cho phép thu được các ảnh SEM có độ tương phản lớn và thể hiện được mật độ điện tử và độ dẫn điện của vật liệu) cho thấy rõ sự có mặt của các tiểu phân Ni. Các tiểu phân Ni có mật độ điện tử và độ dẫn điện lớn chính là các điểm sáng trên ảnh (hình 3.4) còn các vệt tối là các cụm CNF.

**3.2. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC QUANG HÓA TRÊN CƠ SỞ “COMPOSIT” TiO2/NANO CARBON**

**3.2.1. Nghiên cứu tổng hợp chất kết dính trên cơ sở TiO2 sol-gel**

Tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp TiO2 sol-gel và thu được bộ thông số công nghệ thích hợp sau: Thành phần gel hóa: Ti/EtOH/HNO3 = 1/17/0,1; pH của dung dịch phản ứng là 3; Nhiệt độ thủy phân: nhiệt độ phòng; Thời gian thủy phân: 5 giờ; Nhiệt độ già hóa: nhiệt độ phòng; Thời gian già hóa: 4 ngày; Sấy ở 80oC trong 3 giờ; Nung ở 350oC trong 3 giờ.

Với các điều kiện này, TiO2 sol-gel tổng hợp được có nhiều ưu điểm như kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng đạt 99,2 m2/g, phân bố tốt, thích hợp làm chất kết dính TiO2/nano carbon. Ngoài ra, vật liệu còn có các đặc trưng hóa lý như sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **Hình 3.5. Giản đồ nhiễu xạ XRD của TiO2 sol-gel** | |
|  |  | | **Hình 3.6. Ảnh TEM của mẫu TiO2 sol-gel** | |

**3.2.2. Nghiên cứu tổng hợp xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT**

***3.2.2.1. Đặc trưng tính chất xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT***

Kết quả trên hình 3.7 cho thấy, CNT đã được gắn lên trên bề mặt của các hạt TiO2 thương mại nhờ lớp « hồ dán » TiO2 sol-gel. Không quan sát thấy trạng thái tồn tại riêng lẻ của CNT và TiO2 thương mại cho dù trước khi chụp ảnh TEM, vật liệu được xử lý bằng siêu âm cường độ cao trong thời gian dài. Điều này chứng tỏ, CNT được gắn chắc lên bề mặt TiO2 thương mại, không hề bị bong ra ngay cả sau khi đã rung bằng siêu âm.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | **Hình 3.7. Ảnh TEM của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT với tỉ lệ TiO2/CNT là 20/1** |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.8. Hoạt tính quang hóa của xúc tác TiO2 thương mại và TiO2/CNT** |

Hoạt tính của các xúc tác TiO2/CNT, so với mẫu TiO2 thương mại, trong phản ứng phân hủy MB, được trình bày trong hình 3.8. Kết quả thực nghiệm cho thấy, xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT cho hiệu quả quang hóa cao hơn hẳn so với xúc tác TiO2 thương mại.

***3.2.2.2. Đánh giá hoạt tính của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT trong phản ứng oxi hóa quang hóa Metylen Blue (MB) dưới ánh sáng đèn thủy ngân cao áp***

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.9: Hoạt tính xúc tác trong phản ứng phân hủy MB** |

Với xúc tác TiO2 sol-gel/CNT 350, trong 20 phút đầu tiên, độ chuyển hóa MB khá cao, cao hơn so với sử dụng các xúc tác TiO2 TM và TiO2 sol-gel 600.Trong những thời gian phản ứng tiếp theo, hoạt tính của TiO2 sol-gel/CNT 350 thấp hơn hoạt tính của các xúc tác TiO2 TM và TiO2 sol-gel 600. Xúc tác TiO2 sol-gel/CNT 600 có sự biến thiên hoạt tính theo thời gian tương tự như sự biến thiên hoạt tính của xúc tác TiO2 sol-gel/CNT 350 nhưng ở mức độ hoạt tính cao hơn. Đặc biệt, trong số các xúc tác nói trên, xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT 350 có hoạt tính cao nhất, cao hơn hoạt tính xúc tác TiO2 TM khoảng 10%. Kết quả này cho thấy việc tổng hợp xúc tác composit đã thành công và cho hoạt tính cao hơn xúc tác đơn lẻ.

* + - 1. ***Hoạt tính của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT trong phản ứng oxi hóa quang hóa Metylen Blue (MB) với nguồn chiếu xạ là ánh sáng mặt trời***

1. *Nghiên cứu ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến độ chuyển hóa MB*

Điều kiện thực nghiệm bao gồm: tỉ lệ gam xúc tác/thể tích dung dịch MB 200 ppm là 0,2, thời gian phản ứng là 30 phút. Hiệu suất chuyển hóa MB được xác định bằng cách phân tích dung dịch thu được sau từng thời điểm phản ứng. Cường độ ánh sáng mặt trời được đánh giá thông qua mật độ quang thông trên một diện tích bề mặt ống phản ứng bởi phép đo độ rọi của nguồn ánh sáng mặt trời trên bề mặt xúc tác, đơn vị klux.

Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu suất chuyển hóa MB vào các thời điểm khác nhau từ 8h đến 18h trong những ngày nắng to được trình bày trong hình 3.10.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.10. Ảnh hưởng của cường độ sáng đến độ chuyển hóa MB vào các thời điểm từ 8h đến 18h, trong ngày nắng to** |

Kết quả cho thấy, trong những ngày nắng to, có sự thay đổi đáng kể về cường độ ánh sáng mặt trời vào các thời điểm khác nhau trong ngày, do đó, độ chuyển hóa MB cũng có xu hướng thay đổi theo và cường độ ánh sáng mặt trời càng mạnh, độ chuyển hóa MB càng cao.

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của cường độ sáng trong những ngày không có nắng (nhiều mây) vào khung giờ từ 8h đến 17h, được trình bày trong hình 3.11.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.11. Ảnh hưởng của cường độ sáng đến độ chuyển hóa MB (trong khoảng 8h – 17h30 trong những ngày không có nắng)** |

Kết quả cho thấy, trong những ngày không có nắng, cường độ chiếu sáng yếu, xúc tác vẫn thể hiện hoạt tính nhưng hiệu quả xử lý không cao. Để nâng cao hiệu quả xử lý và đáp ứng công suất xử lý đòi hỏi cần có sự hỗ trợ của các nguồn chiếu sáng nhân tạo khác có cường độ chiếu sáng cao hơn và ổn định hơn.

1. *Nghiên cứu sử dụng ánh sáng đèn khi không có ánh sáng mặt trời*

Quá trình thực nghiệm diễn ra vào đầu buổi tối và ban đêm (từ 18h - 24h hôm trước và 0h - 7h hôm sau), khi không có ánh sáng mặt trời hoặc khi ánh sáng rất yếu. Nguồn chiếu sáng là đèn cao áp hơi thủy ngân Osram, công suất 500W, có cường độ ánh sáng trung bình tại vị trí trên bề mặt phản ứng là 102 klux. Kết quả khảo sát độ chuyển hóa MB theo thời gian chiếu sáng được biểu diễn trên hình 3.12.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.12. Độ chuyển hóa MB trong khoảng từ 18h hôm trước đến 7h hôm sau (sử dụng đèn cao áp hơi thủy ngân)** |

Quan sát đồ thị nhận thấy khi sử dùng đèn cao áp hơi thủy ngân, cường độ chiếu sáng ổn định nên độ chuyển hóa MB hầu như không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng quang hóa từ 18h ngày hôm trước đến 7h ngày hôm sau và đạt giá trị tương đương với độ chuyển hóa khi chiếu bằng ánh sáng mặt trời ở thời điểm 10h - 15h trong ngày nắng to.Như vậy trong điều kiện làm việc ban đêm hoặc vào những ngày thời tiết xấu (nhiều mây, mưa bão…) không có ánh nắng mặt trời hoặc ánh sáng yếu, có thể sử dụng đèn thủy ngân để thay thế.

**3.2.3. Nghiên cứu tổng hợp xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) sử dụng chất kết dính natri alginat**

Diện tích bề mặt riêng của xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginate)với các tỉ lệ về khối lượng TiO2/CNTkhác nhau được trình bày trong bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Diện tích bề mặt riêng (SBET) của TiO2/CNT**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Mẫu** | **Tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT** | **SBET (m2/g)** |
| TiO2 | - | 8,4 |
| TiO2/CNT20/1 | 20/1 | 17,3 |
| TiO2/CNT10/1 | 10/1 | 34,2 |
| TiO2/CNT3/1 | 3/1 | 38,3 |

Kết quả thu được cho thấy có sự tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của xúc tác TiO2 TM/CNT (alginate) khi tăng hàm lượng CNT trong mẫu. Điều này được giải thích là do CNT có diện tích bề mặt riêng cao và sự kết hợp của CNT với TiO2 thương mại làm tăng diện tích bề mặt riêng của mẫu TiO2 TM/CNT (alginate)so với mẫu TiO2 thương mại (8,4 m2/g).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | **Hình 3.13. Ảnh SEM của mẫu TiO2 TM/CNT (alginate)****ở các tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT: (a) TiO2 (b) 20/1, (c) 10*/*1 và (d) 3/1** |
|  |  |

Hình 3.13 trình bày ảnh SEM của TiO2 TM/CNT (alginate) với các tỉ lệ khối lượng CNT/TiO2 khác nhau. Trên hình 3.13 b, tại tỉ lệ khối lượng TiO2/CNT= 20/1 xuất hiện vài ống nano carbon xen giữa các hạt TiO2. Với tỷ lệ khối lượng 10/1, các CNT tiếp xúc với nhau và đan xen với các hạt TiO2 (hình 3.13 c). Với tỷ lệ khối lượng là 3/1 (hình 3.13 d), CNT phân tán tốt, xếp nếp và bao bọc các hạt TiO2. Có thể thấy rằng, CNT được phân bố đồng nhất, xen kẽ với các tinh thể anatas tạo nên cấu trúc micro đồng nhất trong TiO2 TM/CNT (alginate).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | **Hình 3.14. Ảnh TEM của mẫu TiO2 TM/CNT (alginate) với các tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT: (a) TiO2, (b) 20/1, (c) 10/1 và (d) 3/1** |
|  | |

Hình 3.14 chỉ ra ảnh TEM của TiO2 TM/CNT (alginate) với các tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT khác nhau. Có thể thấy rằng, vài ống nano carbon bao bọc quanh các hạt TiO2 trong TiO2 TM/CNT (alginate) với tỷ lệ khối lượng của TiO2/CNT là 20/1 (hình 3.14b). Khi hàm lượng của CNT trong composite TiO2 TM/CNT (alginate) tăng tương ứng với tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT tăng lên 10/1 và 3/1, các ống nano carbon có thể tiếp xúc với nhau và bao bọc các hạt TiO2 (lần lượt tương ứng với hình 3.14c, d). Khi TiO2 TM/CNT (alginate) có tỷ lệ khối lượng TiO2/CNT là 3/1, ống nano carbon được phân tán khá đồng đều và bao bọc tất cả các hạt TiO2. Điều này một lần nữa khẳng định rằng CNT được phân tán tốt trên bề mặt các hạt TiO2, đồng thời CNT và hạt TiO2 được liên kết chặt chẽ với nhau.

Phổ XRD của CNT, TiO2 và của TiO2 TM/CNT (alginate) (tỷ lệ TiO2/CNT = 20/1) sau khi nung ở 400oC trong 5h được thể hiện trong hình 3.15.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.15. Giản đồ XRD của (a) CNT, (b) TiO2 TM và (c) (20/1) TiO2 TM/CNT (alginate)** |

Trong các mẫu này chỉ có pha anatas của TiO2 được hình thành trong TiO2 TM/CNT-(alginat). Píc nhiễu xạ ở gần 2θ = 48,1o được gán cho sự dạng tinh thể của TiO2 anatas, không có sự giao thoa từ CNT. So sánh phổ trên hình 3.15 b và 3.15 c cho thấy, cấu trúc TiO2 trong xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) và TiO2 thương mại là tương tự nhau. Điều này đã chỉ ra rằng không có sự khác nhau trong cấu trúc micro của TiO2 trước và sau khi kết hợp với CNT.

Kết quả thử hoạt tính quang hóa của vật liệu trong phản ứng phân hủy MB được trình bày trong hình 3.16.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.16. Hoạt tính quang hoá MB của xúc tác (20/1) TiO2 TM/CNT-(alginat)** |

Kết quả cho thấy, tương tự như trường hợp của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, sự kết hợp giữa hai vật liệu TiO2 và CNT bằng phương pháp gel hoá dị thể cũng tạo ra xúc tác có hoạt tính cao hơn hẳn so với TiO2.

Để hiểu rõ hơn về hiệu ứng hiệp trợ giữa TiO2 và CNT, 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 các e- và h+. Hình 3.17 chỉ ra phổ huỳnh quang của TiO2 TM/CNT-(alginat) với các tỷ lệ khối lượng TiO2 TM/CNT khác nhau. Kết quả cho thấy, trên phổ huỳnh quang của TiO2 có một pic rộng ở khoảng 475 nm, trong khi phổ huỳnh quang của CNT được quan sát ở 1 dải 450 – 650 nm. Cường độ huỳnh quang của TiO2 TM/CNT-(alginat)với các tỷ lệ khối lượng khác nhau là thấp hơn so với TiO2, điều đó cho thấy sự giảm tái tổ hợp trong TiO2 TM/CNT-(alginat)so với TiO2 anatas thương mại. Nói một cách khác, sự kết hợp của CNT và TiO2 góp phần nâng cao hoạt tính quang của TiO2.

|  |  |
| --- | --- |
| Description: huynh quang  (a)  (b)  (c)  (d)  (e) | **Hình 3.17. Phổ huỳnh quang của TiO2 TM/CNT-(alginat) với các tỷ lệ khối lượng CNT/TiO2: (a) TiO2, (b) 1/20, (c) 1/10 và (d) 1/3 và (e) CNT** |

**3.2.4. Nghiên cứu tổng hợp xúc tác composit TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF**

***3.2.4.1. Đặc trưng tính chất xúc tác composit TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF***

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF được trình bày trên hình 3.18.

Kết quả cho thấy, với tỉ lệ khối lượng TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF là 0,8/0,2/0,7, vật liệu thu được có mức độ phân bố của TiO2TM đồng đều nhất trên bề mặt CNF, gần như không có khoảng trống nào trên bề mặt không được phủ TiO2 TM. Với các tỉ lệ khác của TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF, TiO2 TM không được phân bố đồng đều trên bề mặt của CNF, xuất hiện những vị trí không có TiO2 TM nếu tỷ lệ thấp hơn (hình 3.19 (a)) hoặc bám một lớp quá dày của TiO2 TM nếu tỷ lệ cao hơn (hình 3.18 (c,d)).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Description: D:\PTNTD LHD\De tai nghi dinh thu\Tài liệu TiO2-NDT-Lien\TEM\TiO2-CNF-01-001\TiO2-CNF-01-001_q126.tif  **(a)** |  | **Hình 3.18.** **Ảnh SEM của các mẫu TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF ở các tỉ lệ:**  **(a) 0,8/0,2/1,0**  **(b) 0,8/0,2/0,7**  **(c) 0,8/0,2/0,6**  **(d) 0,8/0,2/0,5** |
| **(c)** | Description: D:\PTNTD LHD\De tai nghi dinh thu\Tài liệu TiO2-NDT-Lien\TEM\TiO2-CNF-01-001\TiO2-CNF-01-001_q136.tif  **(d)** |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.19. Ảnh SEM của mẫu TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF ở tỉ lệ là 0,8/0,2/0,7** |

***3.2.4.2. Đánh giá hoạt tính của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF******trong phản ứng oxi hóa quang hóa MB***

Hoạt tính của các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF và xúc tác đối chứng TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT trong phản ứng oxi hóa quang hóa MB được trình bày trong hình 3.20. Kết quả thực nghiệm cho thấy, xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT cho hiệu quả quang hóa rất thấp và hoạt tính giảm nhanh theo thời gian làm việc. Ngược lại, xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF có hoạt tính rất cao và ổn định.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.20: Hoạt tính của các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF và TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT** |

***3.2.4.3. Khảo sát sơ bộ độ bền của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF***

Sự thay đổi độ chuyển hóa theo thời gian sử dụng và số lần tái sinh được thể hiện trên hình 3.21.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.21: Độ bền hoạt tính của xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF** |

Kết quả cho thấy: trong lần sử dụng đầu tiên, hoạt tính xúc tác rất ổn định, độ chuyển hóa đạt 100% trong vòng 80 giờ sử dụng. Sau lần tái sinh thứ nhất, xúc tác có hoạt tính ổn định ở 100% chuyển hóa trong suốt 20h. Sau lần tái sinh thứ hai, xúc tác có hoạt tính ổn định ở 100% chuyển hóa trong suốt 18h. Sau lần tái sinh thứ ba, cũng thu được xúc tác có hoạt tính như ban đầu... Như vậy, xúc tác tổng hợp được có hoạt tính tốt, thời gian hoạt động dài và có khả năng tái sinh dễ dàng.

**3.2.3. NGHIÊN CỨU THĂM DÒ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CHẤT XÚC TÁC ĐỂ XỬ LÝ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI**

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ có mặt trong nước thải của quá trình sản xuất chất tẩy rửa và quá trình sản xuất thuốc bảo vệ thực vật được trình bày trong hình 3.22.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.22: Xử lý hợp chất hữu cơ trong nước thải trên xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT** |

Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 1 giờ phản ứng, giá trị COD của cả ba mẫu nước thải đều giảm nhiều. Giá trị COD của mẫu nước thải sau khi xử lý lần lượt là 30 mgO/l, 41 mgO/l và 52 mgO/l và gần như đều thỏa mãn tiêu chuẩn nước thải loại A (50 mgO/l) ngoại trừ mẫu COD bằng 52 mgO/l. So với giá trị COD ban đầu của 3 mẫu nước thải, các giá trị này tương đương với độ chuyển hóa trên xúc tác khoảng 84% đến 86%. Các kết quả này đã cho thấy hiệu quả của việc xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước thải bằng xúc tác quang hóa TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT và khả năng ứng dụng của chúng trên thực tế.

**3.4. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUA KHẢ NĂNG OXY HÓA DIBENZOTHIOPHEN VÀ 4,6-DIMETYL DIBENZOTHIOPHEN**

**3.4.1. Xác định các điều kiện thích hợp cho phản ứng quang oxi hóa**

Để xác định các điều kiện phản ứng thích hợp, phản ứng quang oxi hóa DBT và 4,6-DMDBT đã được thực hiện trên xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT với tỷ lệ khối lượng = 0,8/0,2/0,05 (ký hiệu là xúc tác XT-1). Hai phương pháp phân tích định tính sản phẩm đã được sử dụng là GC-MS và HPLC.

Sắc ký đồ HPLC, GC-MS của dung dịch DBT và 4,6-DMDBT trước, sau quá trình phản ứng quang oxi hóa trên xúc tác XT-1 và sau quá trình hấp phụ được trình bày trong các hình từ 3.23 đến 3.30.



**Hình 3.23: Sắc ký đồ HPLC:**

*(a) mẫu nguyên liệu DBT*

*(b) sản phẩm phản ứng quang oxi hóa dung dịch DBT*

*(c) sản phẩm phản ứng quang oxi hóa dung dịch DBT sau khi hấp phụ bằng silicagel*



**Hình 3.24: Sắc ký đồ HPLC:**

*(a) 4,6-DMDBT*

*(b) sản phẩm phản ứng quang oxi hóa dung dịch 4,6-DMDBT*

*(c) sản phẩm phản ứng quang oxi hóa dung dịch 4,6-DMDBT sau khi hấp phụ bằng silicagel*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | **Hình 3.25: Sắc ký đồ GC-MS của DBT trong dung môi tetradecan** | | |
|  | | **Hình 3.26: Sắc ký đồ GC-MS của dung dịch DBT trong tetradecan sau phản ứng quang oxy hóa** | | |
|  | | **Hình 3.27: Sắc ký đồ GC-MS của dung dịch DBT trong tetradecan sau phản ứng quang oxy hóa và hấp phụ** | | |
|  | **Hình 3.28: Sắc ký đồ GC-MS của 4,6-DMDBT trong dung môi tetradecan** | | | |
|  | | | **Hình 3.29: Sắc ký đồ GC-MS của dung dịch 4,6-DMDBT trong tetradecan sau phản ứng quang oxy hóa** | | |
|  | | | | **Hình 3.30: Sắc ký đồ GC-MS của dung dịch 4,6-DMDBT trong tetradecan sau phản ứng quang oxy hóa và hấp phụ** | |

Kết quả này cho thấy đã có một số sản phẩm được tạo thành sau quá trình quang hóa và hầu hết bị hấp phụ bởi silicagel. Như vậy, bằng các phương pháp phân tích sắc ký đã chứng minh được rằng nhờ quá trình quang hóa trên xúc tác tổ hợp TiO2 - ống nano carbon, hợp chất lưu huỳnh khó bị hấp phụ bằng silicagel đã được chuyển hóa thành các hợp chất phân cực hơn nên dễ dàng bị hấp phụ bằng silicagel. Nhờ vậy, hàm lượng lưu huỳnh đã được giảm xuống giá trị rất thấp ở các điều kiện mềm (nhiệt độ thường, áp suất thường) mà các phương pháp HDS hiện hành không thể đạt được.

**3.4.2 Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa DBT và 4,6-DMDBT**

XT-1: TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT = 0,8/0,2/0,05

XT-2: TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT = 0,8/0,2/20

XT-3: TiO2 TM/CNT-(alginate) = 1/0,05

XT-4: TiO2 TM/CNT-(alginate) = 1/0,3

Độ chuyển hóa của DBT và 4,6-DMDBT (tính toán trên cơ sở sự giảm hàm lượng lưu huỳnh tổng của sản phẩm sau quá trình phản ứng và hấp phụ) theo thời gian trên các xúc tác XT-1 đến XT-4 được trình bày trong các hình 3.31 và 3.329.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.31: Độ chuyển hóa DBT trên các xúc tác khác nhau** |

Các kết quả trên hình 3.31 cho thấy cả 4 xúc tác điều chế đều có hoạt tính cao hơn so với xúc tác TiO2 thương mại. Đặc biệt, xúc tác XT-4 có hoạt tính cao gấp gần 2 lần so với xúc tác TiO2 TM và là xúc tác có hoạt tính cao nhất trong số 4 xúc tác.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.32: Độ chuyển hóa của 4,6-DMDBT trên các xúc tác khác nhau** |

Các kết quả trên đây cho thấy rõ vai trò của nano carbon trong việc tăng cường hoạt tính cho xúc tác TiO2 hay nói khác đi là đã có hiệu ứng “hiệp trợ” giữa TiO2 và nanocarbon trong quá trình quang hóa.

**3.4.3 Nghiên cứu độ bền hoạt tính của xúc tác**

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3.33.

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Hình 3.33: Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa DBT và 4,6 DMDBT vào số lần tái sử dụng xúc tác** |

Đối với cả hai đối tượng hợp chất chứa lưu huỳnh, BDT và 4,6 DMDBT, sau 11 lần tái sử dụng, hoạt tính xúc tác, thể hiện qua độ chuyển hóa, mới bắt đầu có xu hướng giảm. Loại trừ yếu tố hao hụt xúc tác khi lọc tách để tái sử dụng xúc tác, sự giảm hoạt tính xúc tác có thể được lý giải là do các tạp chất có mặt trong và nguyên liệu cũng như sản phẩm tích tụ trên bề mặt xúc tác, che phủ các tâm hoạt tính.

**3.4.4 Nghiên cứu sơ bộ quá trình tái sinh xúc tác**

Phương pháp dùng dung môi để tách loại tạp chất đã được lựa chọn. Quá trình tái sinh bằng cách rửa xúc tác bằng dung môi được chia thành 2 giai đoạn:

* Giai đoạn 1: sử dụng dung môi n-hexan để tách các hợp chất không phân cực như các hydrocarbon ra khỏi xúc tác
* Giai đoạn 2: sử dụng dung môi aceton để tách các hợp chất phân cực.

Sau quá trình rửa bằng dung môi, xúc tác được sấy ở 1000C trong 1 giờ rồi được tái sử dụng cho chu kỳ quang oxy hóa tiếp theo.

**3.4.5. Thăm dò khả năng loại lưu huỳnh trong diesel thương mại**

Hoạt tính của xúc tác XT-3 trong phản ứng quang oxy hóa hợp chất lưu huỳnh trong diesel được so sánh với hoạt tính của xúc tác TiO2 TM. Hàm lượng lưu huỳnh tổng trong dầu diesel thương mại 0,25% S và 0,05% S ban đầu tương ứng là 1500 ppm và 470 ppm, sau khi qua xử lí sơ bộ bằng silicagel giảm xuống tương ứng còn 714 ppm và 201 ppm.

Kết quả hàm lượng lưu huỳnh sau phản ứng quang oxi hóa theo thời gian xử lý đối với hai mẫu diesel thườn mại 0,25% S và 0,05% S lần lượt được chỉ ra trên hình 3.34 và 3.35 .

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | | **Hình 3.34: Sự phụ thuộc của hàm lượng lưu huỳnh trong diesel 0,25 % S**  **vào thời gian phản ứng** |
|  | **Hình 3.35: Sự phụ thuộc của hàm lượng lưu huỳnh trong diesel 0,05 % S**  **vào thời gian phản ứng** | |

Kết quả trên hình 3.34 và 3.35 cho thấy, đối với cả hai loại nhiên liệu diesel, hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel sau hai giờ xử lý bằng xúc tác quang hóa tổ hợp XT-3 rồi hấp phụ bằng silicagel là rất thấp (chỉ còn dạng vết) trong khi đó, với trường hợp của TiO2 TM, hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong dầu diesel vẫn còn khá cao. Rõ ràng độ chuyển hóa của TiO2 TM thấp hơn so với độ chuyển hóa của xúc tác quang hóa tổ hợp TiO2 – CNT. Điều này, một lần nữa cho thấy tác dụng của hiệu ứng “hiệp đồng” giữa CNT và TiO2 trong việc loại bỏ các hợp chất của lưu huỳnh.

**KẾT LUẬN**

1. Đã tổng hợp chất mang trên cơ sở nano carbon gồm ống nano carbon và sợi nano carbon và chứng minh được cơ chế phát triển của sợi nano carbon.Đây là lần đầu tiên cơ chế TIP Growth hình thành CNF được chứng minh một cách thành công bằng phương pháp SEM.
2. Đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp TiO2 sol-gel làm chất kết dính cho xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT và TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF và xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp TiO2 sol-gel là: tỷ lệ mol Ti/EtOH/HNO3 = 1/17/0,1; pH = 3; thủy phân ở nhiệt độ phòng trong 5h; già hóa ở nhiệt độ phòng trong 4 ngày; sấy ở 80oC trong 3h; nung ở 400oC trong 3h;
3. Đã tổng hợp thành công các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF bằng phương pháp “dán” TiO2 thương mại trên CNT hoặc CNF/đệm C bởi lớp hồ dán là TiO2 sol-gel và xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) bằng phương pháp gel hoá dị thể TiO2 thương mại và CNT với tác nhân gel hoá natri alginat. Đã xác định được tỷ lệkhối lượng thích hợp củacác thành phần đối vớixúc tác tương ứng là 0,8/0,2/0,05; 0,15/0,2/0,7 và 1/0,3.
4. Đã chứng minh được hiệu ứng “hiệp trợ” - synergie giữa hai thành phần CNT và TiO2 trong xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác so với hoạt tính của các thành phần riêng rẽ.
5. Đã tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất mang xúc tác đến hoạt tính xúc tác và thấy rằngxúc tác trên cơ sở chất mang than hoạt tính dạng hạt cho hiệu quả quang hóa rất thấp và hoạt tính giảm nhanh theo thời gian làm việc. Ngược lại, xúc tác trên cơ sở chất mang CNF/đệm C có hoạt tính cao và bền hoạt tính. Sau nhiều lần tái sinh, xúc tác vẫn có hoạt tính ổn định và vẫn đạt độ chuyển hóa 100% trong một thời gian dài.
6. Đã nghiên cứu thăm dò khả năng ứng dụng các xúc tác TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNTvàTiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNF để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải từ quá trình sản xuất chất tẩy rửa tổng hợp và thuốc bảo vệ thực vật, dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy, cả hai xúc tác đều cho hiệu quả xử lý cao, độ giảm COD đạt từ 84 – 88 %.
7. Đã nghiên cứu hoạt tính quang oxy hóa các hợp chất DBT và 4,6-DMDBT của các xúc tác composit TiO2 TM/TiO2 sol-gel/CNT, TiO2 TM/CNT-(alginat) và so sánh với xúc tác TiO2 thương mại, TiO2 TM/TiO2 sol-gel/THT và thấy rằng các xúc tác trên cơ sở tổ hợp TiO2 và nanocacbon có hoạt tính cao hơn hẳn xúc tác TiO2 thương mại, đặc biệt xúc tác trên cơ sở tổ hợp TiO2 thương mại và ống nano cacbon, tỷ lệ khối lượng 1/0,3, điều chế bằng phương pháp gel hóa dị thể cho hoạt tính cao nhất. Đồng thời, xác định được các thông số thích hợp cho quá trình quang hóa DBT và 4,6-DMDBT:

+ Xúc tác: (1:0,3) TiO2 TM/CNT-(alginat)

+ Tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu: 0,5 g/60 ml

+ Thời gian phản ứng: 2 - 3 giờ

+ Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ môi trường

+ Nguồn sáng: ánh sáng trắng đèn hơi cao áp thủy ngân hoặc ánh sáng mặt trời

1. Đã nghiên cứu thăm dò khả năng ứng dụng của xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) trong phản ứng quang oxi hóa các hợp chất lưu huỳnh trong diesel. Kết quả cho thấy, hoạt tính cao của xúc tác TiO2 TM/CNT-(alginat) trong việc loại bỏ triệt để lưu huỳnh trong diesel, và cao hơn hẳn so với TiO2 TM.
2. Đã sơ bộ tìm hiểu cơ chế phản ứng quang oxi hóa các hợp chất lưu huỳnh trên xúc tác tổ hợp TiO2/nanocacbon. Ngoài ra, đã chứng minh được bằng phương pháp huỳnh quang ánh sáng hiệu ứng giảm sự tái tổ hợp giữa các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh trong xúc tác composit nhờ sự có mặt của CNT trong xúc tác, từ đó, đề xuất cơ chế của phản ứng tăng cường quang hóa của composit trên cở TiO2 và CNT.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ**

1. Vũ Thị Thu Hà, **Nguyễn Thị Thu Trang**, Ngô Tuấn Anh, Nguyễn Đình Lâm, *Hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu tổ hợp TiO2-Nano Cacbon*, **Tạp chí Hoá học**, 47, 6A, 102 - 107, 2009.
2. Vũ Thị Thu Hà, **Nguyễn Thị Thu Trang**, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Đình Lâm, *Nghiên cứu hoạt tính của xúc tác quang hóa TiO2-nano cacbon trong quá trình xử lý nước thải hữu cơ khó phân hủy*, **Tạp chí Hóa học & Ứng dụng**, 3, 42-44, 2010.
3. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Đình Lâm, **Nguyễn Thị Thu Trang**, *Tổng hợp và ứng dụng xúc tác quang hóa trên cơ sở titan dioxit (TiO2) và cacbon nano dạng ống để loại lưu huỳnh sâu trong diesel*, **Tạp chí Hóa học**, 48, 4C, 51-55, 2010.
4. Thu Ha Thi Vu, **Thu Trang Thi Nguyen**, Phuong Hoa Thi Nguyen, Manh Hung Do, Hang Thi Au, Thanh Binh Nguyen, Dinh Lam Nguyen, Jun Seo Park, *Fabrication of photocatalytic composite of multi-walled cacbon nanotubes/TiO2 and its application for desulfurization of diesel*, **Materials Research Bulletin**, 47, 308-314, 2012.
5. Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Dinh Lam Nguyen, **Thu Trang Thi Nguyen**, The Anh Phan, Huynh Anh Hoang, *Preparation of micro-nano-composites of TiO2/cacbon nanostructures, C-CNT macroscopic shaping and their applications*, **Journal of Experimental Nanoscience**, 9, 694-706, 2014.
6. Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, **Thu Trang Thi Nguyen**, Manh Hung Do, Minh Tu Pham, Thanh Thuy Thi Tran, Lien Thi Tran, Dinh Lam Nguyen, *Preparation and characterization of carbon nanotubes/titanate nanotubes composites*, **Journal of Experimental Nanoscience**, 2014 (gửi đăng).