

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VẬT LIỆU xCu-30Ti-SBA-15 VÀ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC PHÂN HỦY PHENOL TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Vũ Văn Nhượng^{1*}, Nguyễn Văn Nội², Nguyễn Tiên Thảo²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

Đến Toà soạn 28-4-2015; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

The ordered mesoporous catalytic materials xCu-30Ti-SBA-15 synthesized by sol-gel method, using Cu(NO₃)₂, tetra isopropyl orthotitanate (TIOT) as precursors of Cu and Ti. In the preparing materials process, Cu(NO₃)₂ and TIOT were calculated theoretically to obtain some photocatalysts of xCu-30Ti-SBA-15 (x and 30 as weight percent of CuO and TiO₂ in materials, respectively). The pH changing on the gel forming in neutral media (pH = 7.0) was made benefit conditions for doping Cu²⁺ in the matrix of TiO₂/SBA-15, therefor decreasing strongly band-gap energy of TiO₂, in the results of transforming excitation light for synthesis materials. A set of xCu-30Ti-SBA-15 catalysts prepared was characterized by some physical techniques such as adsorption/desorption isotherm nitrogen (BET), XRD, UV-Vis DRS. Their photocatalytic activities were exhibited by percentages of transformation for phenolic in water under different excitation light sources (UV, halogenium).

Keywords. Photocatalyst, synthesis, doping, degradation, characterization.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, nhiều bài báo của nhiều nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước đã công bố những kết quả nghiên cứu về vật liệu TiO₂ biến tính bởi các nguyên tố phi kim, kim loại quý và các oxit kim loại chuyển tiếp. Điều đáng được quan tâm nghiên cứu đó là khả năng ứng dụng các vật liệu xúc tác TiO₂ biến tính dưới ánh sáng khả kiến. Điều đó sẽ góp phần vào việc giảm chi phí xử lý khi so sánh với việc sử dụng nguồn sáng đèn UV.

Đã có một số công trình nghiên cứu tổng hợp các vật liệu TiO₂ được biến tính bởi CuO và một số nguyên tố khác bằng các phương pháp tẩm, phương pháp kết tủa, phương pháp sol-gel... Những vật liệu thu được đã được ứng dụng làm xúc tác để phân hủy nước hay metanol để điều chế H₂ [1], phân hủy quang hóa xúc tác để xử lý các hợp chất màu bền vững (da cam II (AO7)) [1-3], các hợp chất phenol trong môi trường nước [4] và cả thuốc diệt cỏ (paraquat) [5]). Tuy nhiên, cho tới hiện nay vẫn chưa có nhiều bài báo công bố kết quả tổng hợp vật liệu TiO₂/SBA-15 được biến tính bởi CuO theo phương pháp sol-gel. Ngoài ra, việc tổng hợp xúc tác TiO₂/SBA-15 được cấy ghép thêm các nguyên tố, kim loại quý hay oxit kim loại chuyển tiếp vào mạng lưới của TiO₂/SBA-15 trong môi trường axit mạnh

gặp rất nhiều khó khăn [6]. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu xCu-30Ti-SBA-15 bằng phương pháp sol-gel, kết hợp với điều chỉnh pH để tạo thuận lợi cho quá trình biến tính TiO₂/SBA-15. Qui trình tổng hợp đã được nhóm tác giả công bố trong bài báo [6]. Các mẫu xúc tác tổng hợp được sẽ được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và được sử dụng làm xúc tác để phân hủy quang hóa phenol trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Các hóa chất chính được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu xCu-30Ti-SBA-15 như sau: TEOS (tetra ethyl ortosilicat), TIOT (tetra isopropyl ortotitanat), P123 (triblock copolymer Pluronic 123) (chất định hướng cấu trúc), Cu(NO₃)₂.3H₂O. Quá trình tổng hợp vật liệu đã được mô tả trong bài báo [6]. Có thể tóm tắt quá trình tổng hợp vật liệu như sau: Nhỏ từ từ 2,6 g (2,8 mL) TEOS vào 50 mL dung dịch HCl 1M chứa 0,87 g P123 và 1,46 g NaCl đang được khuấy trên máy khuấy từ ở 35-40 °C, tiếp tục khuấy 24 giờ để tạo gel SBA-15. Sau đó, một lượng TIOT và Cu(NO₃)₂ trong etanol được nhỏ vào hỗn hợp chứa gel SBA-15, tiến hành thủy phân TIOT

trong 6 giờ, sau đó già hóa hỗn hợp ở 100 °C, trong 24 giờ. Hỗn hợp sau đó được điều chỉnh pH đến 7,0 bằng NH₃ 25 % và tiếp tục già hóa 24 giờ ở 100 °C. Sau khi tiến hành lọc, rửa, sấy và nung mẫu ở 550 °C trong 6 giờ (2°/phút), có thể thu được các vật liệu kí hiệu là xCu-30Ti. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp các vật liệu xCu-30Ti-SBA-15 (trong các mẫu vật liệu tổng hợp chứa tỉ lệ phần trăm theo khối lượng của TiO₂ và CuO tương ứng là 30 % và x % (x = 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0)). Kết quả thu được các mẫu vật liệu được kí hiệu tương ứng là 1Cu-30Ti, 2Cu-30Ti, 3Cu-30Ti, 4Cu-30Ti, 5Cu-30Ti, 7,5Cu-30Ti, 10Cu-30Ti, 12,5Cu-30Ti và 15Cu-30Ti).

2.2. Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Các mẫu xúc tác được xác định thành phần pha bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8-ADVANCE - Bruker) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN - ĐHQG Hà Nội.

Quang phổ UV-Vis mẫu rắn được xác định trên máy U-4100 Spectrophotometer (Solid) tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên.

Diện tích bề mặt riêng và kích thước mao quản được xác định bằng phương pháp hấp phụ, giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ (BET) trên máy TriStar 3000 V6.07A tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Hình thể học vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị Tecnai G²20 tại Khoa Địa chất - Trường Đại học KHTN - Đại học Quốc Gia Hà Nội.

2.3. Phương pháp xác định phenol trong dung dịch nước (C₆H₅OH)

Phenol trong nước được xác định theo TCVN 6216:1996 sử dụng phương pháp trắc quang UV-Vis (máy UV1700-Shimadzu tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên), mẫu được pha loãng trong giới hạn đường chuẩn và đo độ hấp thụ quang phân tử ở bước sóng 510 nm.

Phenol tạo phẩm màu antipyrin với 4-aminoantipyrin ở pH = 10±0,2, với sự có mặt của K₃[Fe(CN)₆]. Phẩm màu này hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 510 nm. Dựa vào phương trình đường chuẩn và giá trị độ hấp thụ quang phân tử đo được, có thể xác định được nồng độ phenol trong dung dịch nước.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu xúc tác

Kết quả thu được trên hình 1A cho thấy, các mẫu vật liệu tổng hợp xCu-30Ti-SBA-15 đều xuất hiện 3 đỉnh pic đặc trưng trong vùng góc hẹp của hệ vật liệu mao quản trung bình trật tự SBA-15. Điều này chứng tỏ rằng, khi cấy ghép đồng thời TiO₂ và CuO vào mạng lưới của SBA-15, cấu trúc, hình dạng mao quản được bảo toàn [6].

Các giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 1B cho thấy sự xuất hiện các đỉnh pic nhiễu xạ đặc trưng của TiO₂ dạng anata (25,3°) và dạng rutin (27,4°). Dựa vào công thức xác định % pha anata (% pha anata = $\frac{100}{1 + (I_R/0,79I_A)}$), có thể xác định được % anata trong

các mẫu vật liệu tổng hợp dao động trong khoảng 46-53 % [7]. Sự xuất hiện pha rutin có thể là do việc cấy ghép thêm Cu²⁺ vào mạng lưới của TiO₂/SBA-15 gây ra hoặc xảy ra sự chuyển pha khi nung vật liệu ở nhiệt độ cao từ 400-1200 °C [8].

Ngoài hai pha đặc trưng cho tinh thể TiO₂ trong vùng góc nhiễu xạ lớn, không xuất hiện pic đặc trưng cho tinh thể CuO trong 7 mẫu vật liệu tổng hợp từ 1Cu-30Ti đến 10Cu-30Ti, chứng tỏ rằng Cu²⁺ đã được phân tán rất tốt trên bề mặt titania [5]. Tuy nhiên, xuất hiện hai đỉnh pic nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể CuO ứng với 2 góc nhiễu xạ 35,5° (mặt 002 hoặc 111, d = 2,523 Å) và 38,7° (mặt 111, d = 2,323 Å) trên hai mẫu vật liệu 12,5Cu-30Ti và 15Cu-30Ti [9] (tín hiệu nhiễu xạ rất yếu và mạnh tương ứng trên hai mẫu vật liệu 12,5Cu-30Ti và 15Cu-30Ti). Sự xuất hiện các pha tinh thể của CuO có thể ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác trên hai mẫu vật liệu này, nguyên nhân là làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu.

Dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu tổng hợp, có thể xác định được kích thước hạt trung bình của các hạt TiO₂ và Cu-TiO₂ trong các mẫu vật liệu dựa theo phương trình Debye-Scherrer [8], kết quả được thể hiện trong bảng 1 dưới đây. Nhìn chung, kích thước hạt TiO₂ và Cu-TiO₂ trung bình của các vật liệu tổng hợp dao động trong khoảng từ 7,8-11,3 nm.

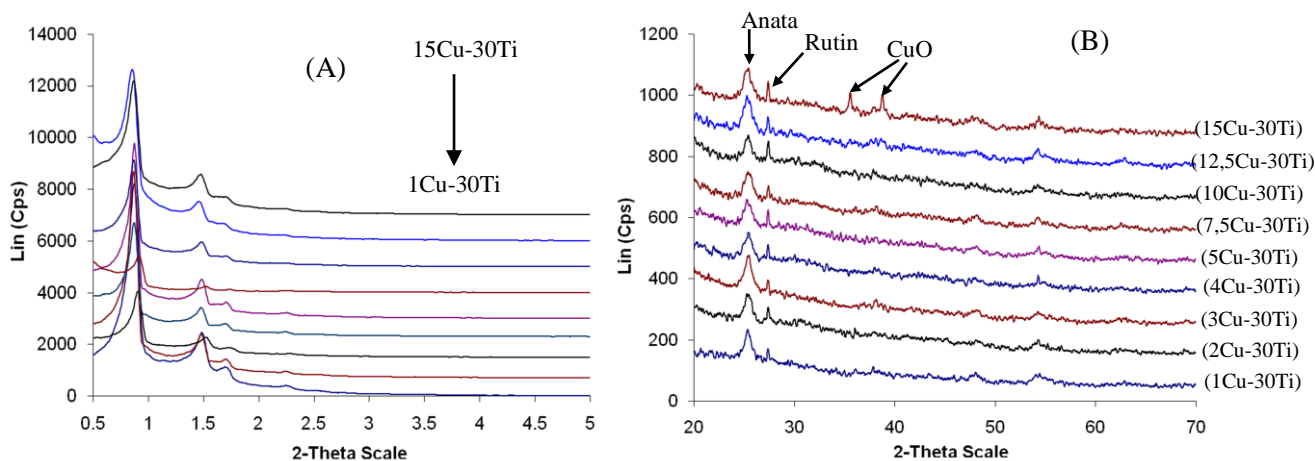
Kết quả phân tích ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy, cả hai mẫu vật liệu 5Cu-30Ti và 12,5Cu-30Ti đều có cấu trúc mao quản trung bình đồng đều dạng lục lăng và có thành mao quản dày (hình 2A, D), các mao quản được xếp thành các dải song song (hình 2B, E). Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích XRD góc nhỏ. Bên cạnh đó, có thể thấy tập hợp các hạt nano Cu-TiO₂, TiO₂ nằm phía ngoài hệ thống mao quản của SBA-15 (hình 2C, F). Sở dĩ xuất hiện tập hợp các hạt Cu-TiO₂, TiO₂ nằm bên ngoài mạng lưới SBA-15 là do: trong quá trình già hóa gel, một phần Ti⁴⁺ và Cu²⁺ đã được cấy ghép vào mạng lưới SBA-15; phần TIOT và Cu²⁺ còn dư bị

thủy phân hoàn toàn sau khi điều chỉnh pH của hỗn hợp đến pH = 7,0 bằng dung dịch NH₃ 25%, kết quả

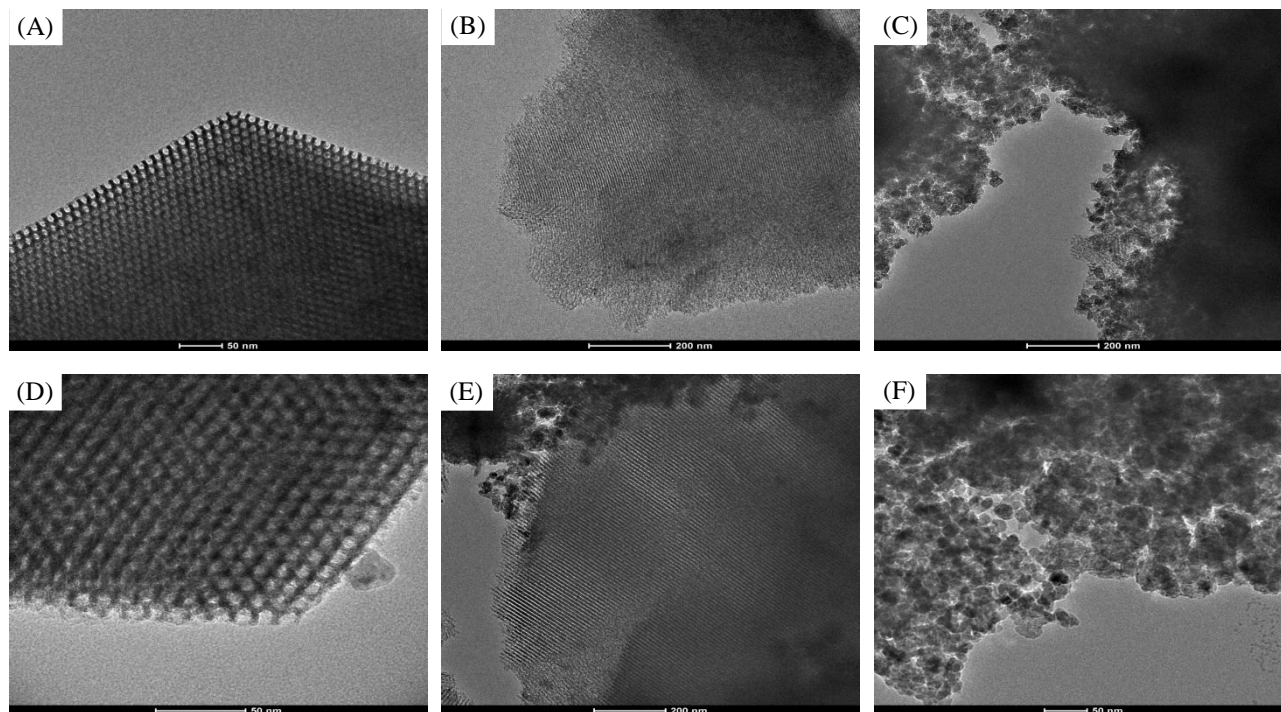
là tạo ra các cụm hạt nano nằm phía ngoài mạng lưới SBA-15.

Bảng 1: Kích thước trung bình của các hạt TiO₂ và Cu-TiO₂ trong các mẫu vật liệu tổng hợp

Mẫu vật liệu	1Cu-30Ti	2Cu-30Ti	3Cu-30Ti	4Cu-30Ti	5Cu-30Ti	7,5Cu-30Ti	10Cu-30Ti	12,5Cu-30Ti	15Cu-30Ti
Kích thước hạt TiO ₂ và Cu-TiO ₂ trung bình (nm)	11,31	9,04	10,25	7,95	7,84	8,02	9,92	8,75	8,49



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) tại góc quét nhỏ (A) và tại góc quét lớn (B) của các mẫu vật liệu xCu-30Ti-SBA-15



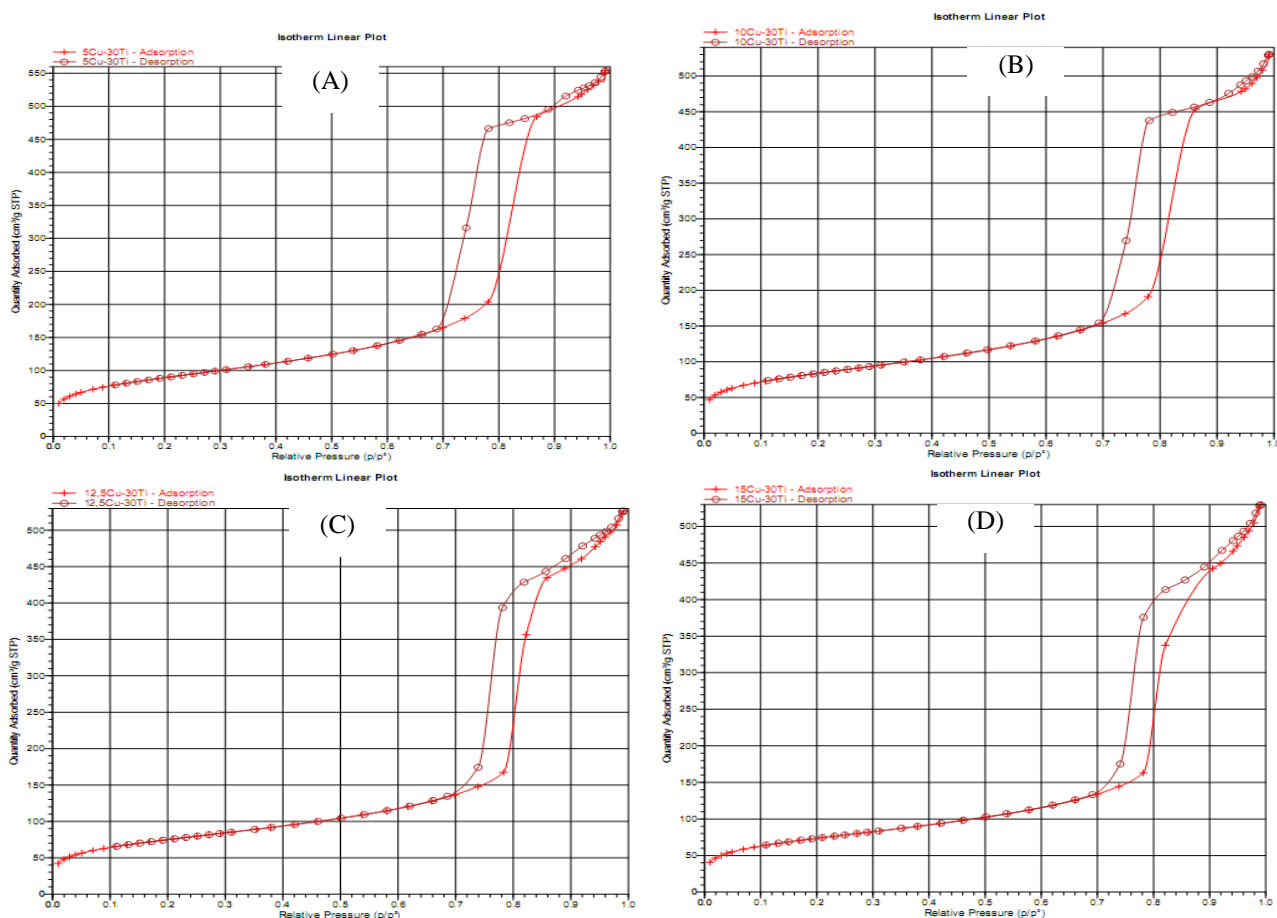
Hình 2: Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của hai mẫu vật liệu 5Cu-30Ti (A-C) và 12,5Cu-30Ti (D-F)

Kết quả phân tích hấp phụ, giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ (hình 3) của bốn mẫu vật liệu tổng hợp cho thấy, các đường hấp phụ và giải hấp phụ có dạng

song song trong vùng tỉ lệ áp suất tương đối p/p^o từ 0,7-0,9. Điều này cho phép khẳng định các mẫu vật liệu có đường cong hấp phụ, giải hấp phụ đều

thuộc dạng IV, kiểu H1 theo phân loại của IUPAC đặc trưng mao quản trung bình dạng lục lăng $P6mm$ [6]. Tuy nhiên, trong khoảng tỉ lệ áp suất tương đối p/p^0 từ 0,9-1,0, trên cả 4 mẫu vật liệu, các đường

hấp phụ và giải hấp phụ N_2 đều có sự trễ, điều này có thể là do có sự xuất hiện của các mao quản có kích thước lớn trong các vật liệu.



Hình 3: Giảm đồ hấp phụ, giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của các mẫu vật liệu 5Cu-30Ti(A), 10Cu-30Ti(B), 12,5Cu-30Ti(C) và 15Cu-30Ti(D)

Bảng 2: Kết quả phân tích hấp phụ, giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của bốn mẫu vật liệu tổng hợp

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt (BET) (m^2/g)	Thể tích mao quản (cm^3/g)	Đường kính mao quản trung bình (nm)
5Cu-30Ti	317,5	0,8568	10,79
10Cu-30Ti	298,73	0,8206	10,98
12,5Cu-30Ti	266,69	0,8146	12,22
15Cu-30Ti	261,78	0,8193	12,52

Từ kết quả thu được trong bảng 2 cho thấy, diện tích bề mặt BET có xu hướng giảm, thể tích mao quản giảm không đáng kể, ngược lại, đường kính mao quản trong các vật liệu tương ứng tăng. Khi so sánh với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Wen-Ting Qiao và cộng sự [8] (vật liệu TiO_2 -SBA-15 tỉ lệ $TiO_2:SiO_2 = 40:60$ có diện tích bề mặt BET, thể tích mao quản, đường kính mao quản lần lượt là $689 m^2/g$, $0,75 cm^3/g$, $5,95 nm$), kết quả thu được cho thấy có sự giảm mạnh diện tích bề mặt BET, thể tích

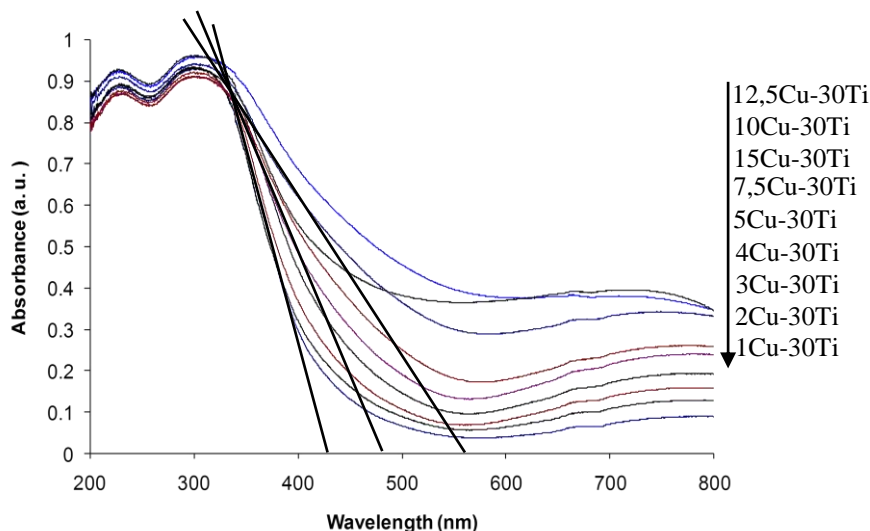
mao quản và đường kính mao quản tăng mạnh khi cấy ghép thêm Cu^{2+} vào trong mạng lưới của TiO_2 -SBA-15. Diện tích bề mặt riêng (BET) và thể tích mao quản giảm mạnh là do có sự bít kín lỗ mao quản gây ra bởi các hạt TiO_2 và $Cu-TiO_2$. Ở đây, diện tích bề mặt BET thấp, có thể nguyên nhân chính là do có sự gia tăng mật độ các hạt TiO_2 và $Cu-TiO_2$ trong các kênh mao quản khi tổng hợp mẫu ở $pH = 7,0$. Đường kính mao quản tăng là do sự liên kết sâu của lượng lớn các dạng Cu^{2+} , Ti^{4+} trong

mạng lưới SBA-15 gây ra [10].

Hình 4 dưới đây thể hiện kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp. Từ kết quả thu được, có thể nhận thấy rằng có sự dịch chuyển mạnh của bờ hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến khi tăng hàm lượng CuO từ 1,0 đến 15,0 % (> 400 nm). Các vật liệu tổng hợp đều hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng từ 400-600 nm. Tuy nhiên, mẫu vật liệu 15Cu-30Ti có sự dịch chuyển xanh so với hai mẫu vật liệu 10Cu-30Ti và 12,5Cu-30Ti. Điều này có thể là do sự xuất hiện của các hạt

nhỏ của CuO đã làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu.

Từ kết quả phổ UV-Vis rắn có thể xác định được năng lượng vùng cấm của TiO₂ trong các mẫu vật liệu tổng hợp theo phương trình $E_g = 1240/\lambda_{\text{bờ hấp thụ}}$. Kết quả thu được trong bảng 3 cho thấy, các vật liệu biến tính đều có năng lượng vùng cấm giảm mạnh so với TiO₂ anata (3,2 eV), giảm mạnh nhất là các mẫu 12,5Cu-30Ti và 10Cu-30Ti. Do năng lượng vùng cấm giảm mạnh nên các vật liệu tổng hợp sẽ hoạt động xúc tác hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến.



Hình 4: Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp xCu-30Ti-SBA-15

Bảng 3: Kết quả năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu tổng hợp

Mẫu xúc tác	1Cu-30Ti	2Cu-30Ti	3Cu-30Ti	4Cu-30Ti	5Cu-30Ti	7,5Cu-30T	10Cu-30Ti	12,5Cu-30Ti	15Cu-30Ti
Năng lượng vùng cấm (eV)	2,88	2,87	2,82	2,69	2,58	2,43	2,25	2,14	2,53

3.2. Khả năng xúc tác của các vật liệu xCu-30Ti-SBA-15 đối với quá trình phân hủy quang hóa phenol trong môi trường nước

Các thông số tiến hành thực nghiệm được mô tả như sau: 250 mL dung dịch phenol nồng độ khoảng 100 ppm ($\text{pH}_{\text{ban đầu}} = 5,5$), 0,10 g xúc tác, 0,60 mL H₂O₂ 30%, sử dụng các nguồn sáng kích thích: đèn UV, đèn halogen, dung dịch NaOH 0,5 M và HCl 0,5 M được sử dụng để điều chỉnh pH của dung dịch phenol.

3.2.1. Ảnh hưởng của nguồn sáng kích thích và tỉ lệ CuO biến tính

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hai nguồn sáng kích thích (nguồn UV (10W – Đài Loan) và nguồn halogen (500W – Trung Quốc) thu được trên

hình 5A-B cho thấy rằng cả hai loại nguồn sáng này đều có khả năng kích hoạt tốt cho 5 mẫu xúc tác thử nghiệm (5 mẫu đại diện có hoạt tính cao). Độ chuyển hóa phenol đều tăng nhanh trong khoảng 120 phút, sau đó tăng chậm lại và có thể đạt trên 98 % sau 180 phút chiếu sáng.

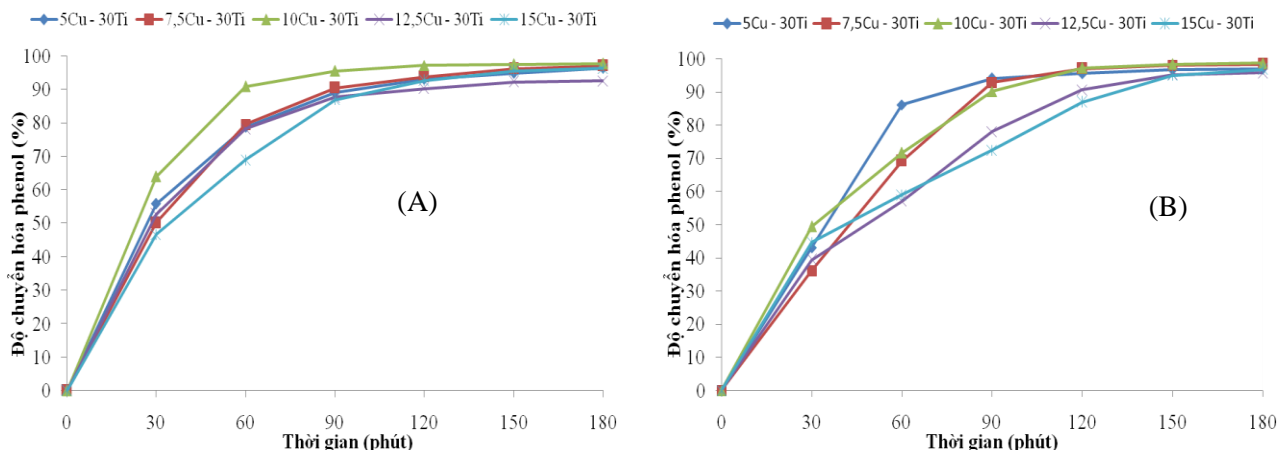
Dưới nguồn sáng đèn UV, vật liệu 10Cu-30Ti có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất và yếu nhất là vật liệu 15Cu-30Ti, 3 mẫu xúc tác còn lại có hoạt tính giống nhau. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu được sắp xếp theo trật tự: 10Cu-30Ti > 5Cu-30Ti ≈ 7,5Cu-30Ti ≈ 12,5Cu-30Ti > 15Cu-30Ti.

Dưới nguồn sáng đèn halogen, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu giảm theo thứ tự sau: 5Cu-30Ti > 10Cu-30Ti ≈ 7,5Cu-30Ti > 12,5Cu-30Ti > 15Cu-30Ti.

Kết quả nghiên cứu trên cũng cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu phụ thuộc nhiều

vào tỉ lệ của CuO biến tính. Ở đây, vai trò của Cu²⁺ trong các mẫu xúc tác được cho là có khả năng bẫy hiệu quả các e⁻ và h⁺ quang sinh, dẫn tới làm giảm khả năng tái kết hợp của các cặp e⁻-h⁺ nên hoạt tính quang xúc tác tăng. Hàm lượng Cu²⁺ trong các mẫu xúc tác tăng tới giới hạn nhất định thì hoạt tính

quang xúc tác tăng. Tuy nhiên, nếu hàm lượng Cu²⁺ quá cao dẫn tới hoạt tính quang xúc tác giảm. Kết quả này là bởi vì có sự giảm khả năng hấp thụ ánh sáng gây ra bởi các hạt CuO che chắn và sự xuất hiện của CuO⁺ sẽ tạo thuận lợi cho việc tái tổ hợp lại của các cặp e⁻-h⁺ quang sinh [5].

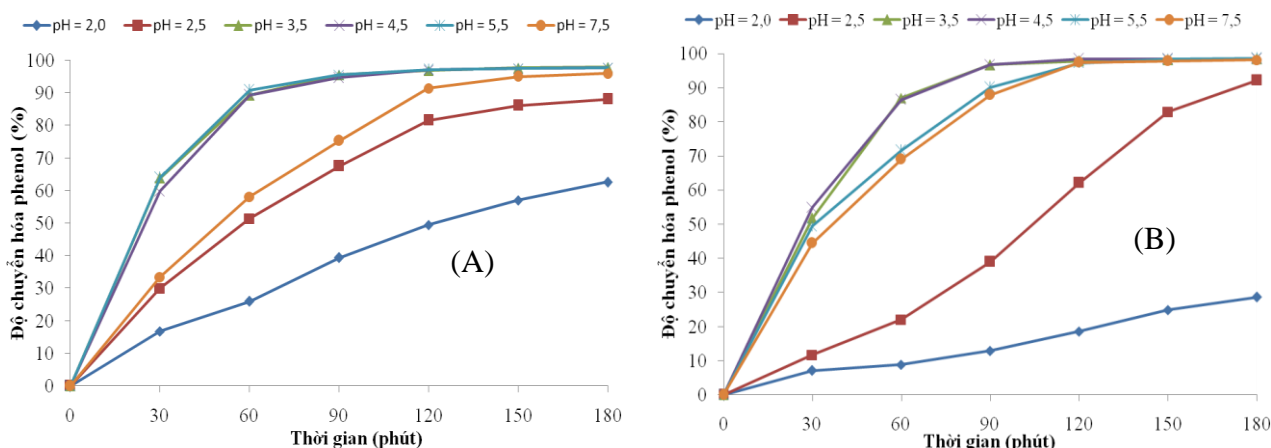


Hình 5: Độ chuyển hóa phenol trên 5 mẫu xúc tác dưới sự chiếu xạ của ánh sáng đèn UV (A) và đèn halogen (B) tại pH_{bd} = 5,5

3.2.2. Ảnh hưởng của pH môi trường

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH môi trường đến hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp (hình 6A-B) đã cho thấy độ chuyển hóa phenol trên mẫu xúc tác 10Cu-30Ti cao nhất trong khoảng pH từ 3,5-5,5 (dưới ánh sáng UV) và 3,5 – 4,5 (dưới ánh sáng halogen). Khi tăng pH môi

trường lên vùng trung tính hoặc kiềm và giảm pH xuống vùng axit mạnh (pH < 2,5), độ chuyển hóa phenol trên mẫu xúc tác nghiên cứu đều giảm, đặc biệt giảm mạnh trong vùng pH < 2,5. Do vậy, vùng pH axit yếu (3,5-5,5) thuận lợi nhất cho việc phân hủy quang xúc tác phenol trên các mẫu vật liệu tổng hợp.



Hình 6: Độ chuyển hóa phenol trên mẫu 10Cu-30Ti tác dưới sự chiếu xạ của ánh sáng đèn UV (A) và đèn halogen (B) tại các giá trị pH môi trường khác nhau

4. KẾT LUẬN

Các mẫu vật liệu xúc tác TiO₂/SBA-15 được biến tính bởi CuO (kí hiệu là xCu-30Ti) đã được tổng hợp thành công theo phương pháp sol-gel, kết

hợp với việc điều chỉnh pH tạo gel (chỉnh pH = 7,0 bằng NH₃ 25 %). Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu đã cho phép khẳng định việc cấy ghép đồng thời TiO₂ và CuO vào mạng lưới SBA-15 đã không làm thay đổi hình dạng, cấu trúc của SBA-15.

Tuy nhiên, do xuất hiện các hạt TiO_2 , TiO_2 được biến tính và CuO đã làm giảm mạnh diện tích bề mặt BET, giảm thể tích mao quản, tăng đường kính mao quản và xuất hiện các mao quản lớn trong các vật liệu. Việc biến tính $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ bởi CuO đã làm dịch chuyển mạnh vùng ánh sáng kích thích của các vật liệu tổng hợp, giúp cho chúng có khả năng hoạt động quang xúc tác tốt dưới ánh sáng khả kiến. Nhờ sự xuất hiện các tác nhân bẫy e^- và h^+ (do các ion Cu^{2+} trong mạng lưới vật liệu đảm nhiệm) đã làm cho các vật liệu tổng hợp có hoạt tính quang xúc tác mạnh dưới cả ánh sáng đèn UV và đèn halogen. Độ chuyển hóa phenol trên các mẫu xúc tác tổng hợp có thể đạt tới trên 98 % sau 180 phút chiếu sáng dưới hai nguồn sáng nghiên cứu và trong khoảng pH axit yếu (pH = 3,5-5,5). Kết quả nghiên cứu đã góp phần trong việc tổng hợp những vật liệu xúc tác mới trên cơ sở $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ được biến tính bởi CuO và hứa hẹn khả năng ứng dụng trong thực tiễn để xử lý các hợp chất phenol cũng như các chất hữu cơ bền vững trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Siew Siang Lee, Hongwei Bai, Zhaoyang Liu, Darren Delai Sun. *Novel-structured electrospun TiO_2/CuO composite nanofibers for high efficient photocatalytic cogeneration of clean water and energy from dye wastewater*, Water Research, **47(12)**, 4059-4073 (2013).
2. Nadia Riaz, F.K. Chong, Binay K. Dutta, Zakaria B. Man, M. Saqib Khan, Ela Nurlaele. *Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO_2 : Effect of calcination temperature*, Chemical Engineering Journal, **185-186**, 108-119 (2012).
3. Mohammad A. Behnajady, Hamed Eskandarloo. *Silver and copper co-impregnated onto TiO_2 -P25 nanoparticles and its photocatalytic activity*, Chemical Engineering Journal, **228**, 1207-1213 (2013).
4. Kyoung-Hun Kim, Son-Ki Ihm. *Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol*, Journal of Hazardous Materials, **146**, 610-616 (2007).
5. Maurice G. Sorolla II, Maria Lourdes Dalida, Pongtanawat Khemthong, Nurak Gridanurak. *Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized $\text{Cu-TiO}_2/\text{SBA-15}$ under UV and visible light*, Journal of Environmental Sciences, **24(6)**, 1125-1132 (2012).
6. Vũ Văn Nhượng, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Tiên Thảo. *Tổng hợp, đặc trưng cấu trúc vật liệu vật liệu $x\text{Cu-40Ti-SBA-15}$ và ứng dụng làm xúc tác phân hủy phenol đỏ trong môi trường nước*, Tạp chí hóa học, **52(5A)**, 192-197 (2014).
7. Akbar Eshaghi, Reza Mozaffarinia, Mahmoud Pakshir, Ameneh Eshaghi. *Photocatalytic properties of TiO_2 sol-gel modified nanocomposite films*, Ceramics International, **37**, 327-331 (2011).
8. Wen-Ting Qiao, Guo-Wei Zhou, Xiao-Tong Zhang, Tian-Duo Li. *Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO_2 -SBA-15*, Mater.Sci.Eng. C, **29**, 1498-1502 (2009).
9. Yao Mao-hai, Tang You-gen, Zhang Li, Yang Hai-hua, Yan Jian-hui. *Photocatalytic activity of CuO towards HER in catalyst from oxalic acid solution under simulated sunlight irradiation*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **20**, 1944-1949 (2010).
10. Hongliang Zhang, Changjin Tang, Yuanyuan Lv, Chuanzhi Sun, Fei Gao, Lin Dong, Yi Chen. *Synthesis, characterization, and catalytic performance of copper-containing SBA-15 in the phenol hydroxylation*, Journal of Colloid and Interface Science, **380**, 16-24 (2012).

Liên hệ: Vũ Văn Nhượng

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên
Số 20, Lương Ngọc Quyến, Thành phố Thái Nguyên
E-mail: tranhuong82@gmail.com; Điện thoại: 0983 244 982.