

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU TI-MCM-48 VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL ĐỎ

Hồ Văn Thành<sup>1\*</sup>, Ngô Thị Minh Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Cao đẳng Sư phạm Thừa Thiên Huế

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm Huế

Đến Tòa soạn 20-8-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

## Abstract

Ti-MCM-48 material was successfully synthesized by the direct synthesis method using CTAB as a surfactant. The material characterization by XRD, BET, UV-Visible, IR and N<sub>2</sub> adsorption showed that the titanium atoms were well dispersed in the mesoporous walls. The Ti-MCM-48 material showed a high catalytic activity in the oxidation of red phenol using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Red phenol could be oxidized almost completely into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in a short period of time. Therefore, the Ti-MCM-48 could be considered as a potential material for treatment of organic compounds in contaminated water.

**Keywords.** Titanium-silicate, mesopore, MCM-48.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học có vòng thơm như phenol đỏ từ các nhà máy lọc dầu, luyện kim, dệt, nhuộm, sơn... khi xâm nhập vào cơ thể con người với hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép sẽ gây rối loạn chức năng sinh lý của các cơ thể sống, gây các bệnh ung thư, thần kinh ... [1, 2]. Việc xử lý các chất hữu cơ có vòng thơm có kích thước lớn này rất tốn kém và còn có thể gây ô nhiễm thứ cấp. Giải pháp lý tưởng nhất là oxi hóa hoàn toàn các chất này thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O với các tác nhân oxi hóa và các chất xúc tác không để lại ảnh hưởng cho môi trường. Trong số các vật liệu mao quản trung bình, Ti-MCM-48 nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước. Với diện tích bề mặt lớn, mao quản đồng đều, thể tích mao quản lớn và có thể khống chế được; mặt khác vật liệu Ti-MCM-48 còn có độ bền nhiệt, thủy nhiệt, hóa học và cơ học cao nên được ứng dụng nhiều trong hấp phụ và xúc tác [3]. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố như pH, tỉ lệ mol Si:Ti, và thời gian kết tinh thủy nhiệt trong tổng hợp vật liệu mao quản trung bình Ti-MCM-48 và khảo sát hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hoá phenol đỏ. Đây là một hướng nghiên cứu ứng dụng thiết thực và hiệu quả trong lĩnh vực phát triển vật liệu xúc tác - hấp phụ xử lý môi trường, xử lý một số hợp chất hữu cơ có vòng thơm.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

Cho CTAB vào dung dịch NaOH 2 M đặt lên máy khuấy từ, thêm F127 vào, duy trì nhiệt độ ở 45 °C, khuấy đều trong 2-3 giờ đến khi dung dịch trong suốt (dung dịch 1). Cho từ từ từng giọt TEOS vào dung dịch 1 đồng thời khuấy mạnh bằng máy khuấy cơ trong khoảng 2-3 giờ, duy trì ở nhiệt độ 45 °C [4-6]. Điều chỉnh pH bằng HCl 2 M để dung dịch có pH trong khoảng 11-11,5. Cho từ từ từng giọt Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> vào và khuấy mạnh trong 2-3 giờ. Đưa dung dịch thu được vào bình teflon, khuấy từ trong 1 giờ ở nhiệt độ 45-80 °C. Sau đó cho vào autoclave kết tinh thủy nhiệt ở 100 °C trong 72 giờ thu được gel. Lọc rửa gel nhiều lần bằng nước cất đến khi pH = 7, rồi sấy khô ở 100 °C và nung ở 600 °C trong 10 giờ để loại bỏ chất định hướng cấu trúc và các chất hữu cơ khác có trong tiền chất [7, 8].

### 2.2. Đặc trưng cấu trúc

Thành phần pha của vật liệu xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD) trên máy Simen D5000 với ống phát tia X bằng Cu có bước sóng 1,5406 Å [9] và phổ hồng ngoại (IR) được ghi trên phổ kế Thermo Nicolet 6700 trong khoảng 400 đến 4000 cm<sup>-1</sup>; Phương pháp phân tích nhiệt TGA và DTA được tiến hành trên máy Labsys

TG/DSC Setaram; Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu xác định theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitơ (BET) được đo trên máy ChemBET-3000; Hình thái vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-5300 và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM 1010; Phương pháp phổ hấp thụ electron (UV-Vis) được ghi trên máy GBC Instrument-2885; Phân bố kim loại trên chất mang được xác định bằng phương

pháp phổ tán xạ năng lượng tia X gắn với thiết bị SEM (SEM-EDX) trên máy Hitachi S-4800.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

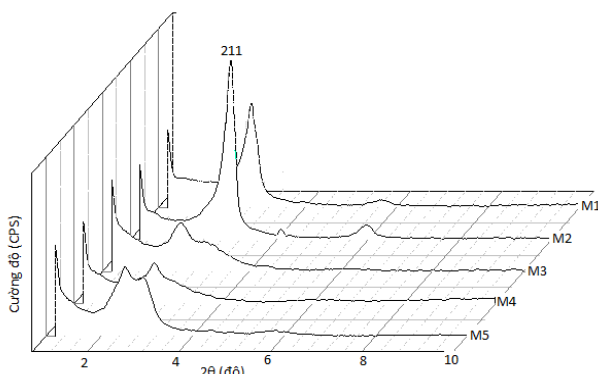
#### 3.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp

Các mẫu tổng hợp ở các tỉ lệ mol như bảng 1.

Bảng 1: Thành phần gel (mol) của các mẫu tổng hợp theo NaOH

Mẫu	SiO <sub>2</sub> (TEOS)	CTAB	NaOH	H <sub>2</sub> O	F127	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
1	1	0,6	0,4	80	0,003	0,02
2	1	0,6	0,45	80	0,003	0,02
3	1	0,6	0,5	80	0,003	0,02
4	1	0,6	0,55	80	0,003	0,02
5	1	0,6	0,6	80	0,003	0,02

Từ giản đồ XRD ở hình 1 cho thấy, vật liệu MQTB Ti-MCM-48 tổng hợp được ở trên đều là pha lập phương *Ia3d* với pic đặc trưng có cường độ mạnh xuất hiện ở góc  $2\theta = 2,4^\circ$  và các pic vai ở  $4^\circ$  và  $6^\circ$ . Trong đó, mẫu M3, M4, M5 có các pic tù, cường độ pic vừa phải.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp theo các tỉ lệ NaOH/Si

Còn mẫu M2 ở mặt (211) cho pic sắc nhọn và cường độ khá lớn. Điều đó, chứng tỏ vật liệu mà chúng tôi tổng hợp được theo tỉ lệ của mẫu M2 có cấu trúc lập phương với độ tinh thể và trật tự cao, là vật liệu tối ưu hơn so với các mẫu vật liệu còn lại.

Vì thế, chúng tôi chọn tỉ lệ gel M2 theo tỉ lệ NaOH làm mốc để khảo sát tỉ lệ Si/Ti.

#### 3.2. Ảnh hưởng tỉ lệ mol Si/Ti trong quá trình tổng hợp

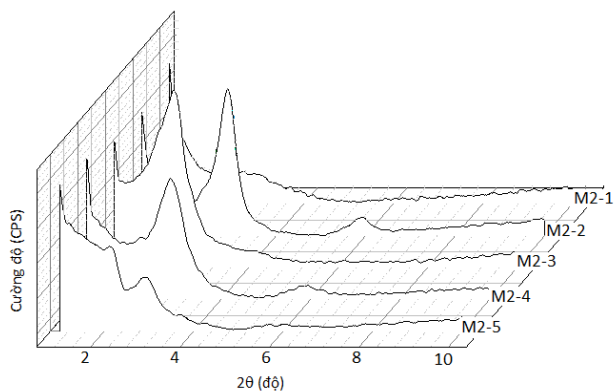
Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu Ti-MCM-48 với tỉ lệ mol Si/Ti thay đổi từ 10 đến 200, thành phần gel được trình bày ở bảng 2.

Kết quả XRD của 5 mẫu vật liệu Ti-MCM-48 theo tỉ lệ mol Si/Ti thay đổi được trình bày ở hình 2.

Từ hình 2 chúng tôi nhận thấy, các mẫu vật liệu Ti-MCM-48 khi thay đổi tỉ lệ gel của Si/Ti thì vẫn giữ nguyên được cấu trúc lập phương, các pic đặc trưng của vật liệu MCM-48 vẫn xuất hiện với cường độ mạnh ở các góc  $2\theta \sim 2,5^\circ$ . Điều này chứng tỏ rằng hàm lượng Ti tăng dần không gây phá vỡ mạng mao quản của vật liệu. Tuy nhiên khi tỉ lệ Si/Ti giảm từ 100 đến 10 ở mẫu M2-5 thì pic tù hẵn, pic không rõ ràng chứng tỏ lúc này độ tinh thể thấp, vật liệu không trật tự. Và trên giản đồ, trong vùng góc rộng không thấy xuất hiện pic đặc trưng cho sự hình thành TiO<sub>2</sub> dạng anata. Vì vậy, chúng tôi chọn mẫu M2-2 ứng với tỉ lệ mol Si/Ti = 100 cho nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 2: Thành phần gel (mol) của các mẫu tổng hợp theo tỷ lệ Si/Ti

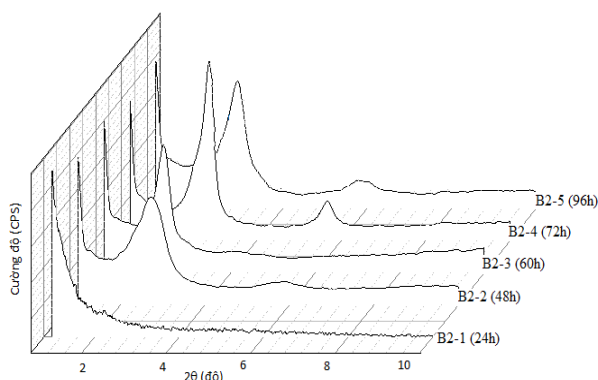
Mẫu	SiO <sub>2</sub> (TEOS)	CTAB	NaOH	H <sub>2</sub> O	F127	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> (Si/Ti)
2-1	1	0,6	0,45	80	0,003	$5 \times 10^{-3}$ (200)
2-2	1	0,6	0,45	80	0,003	0,01 (100)
2-3	1	0,6	0,45	80	0,003	0,02 (50)
2-4	1	0,6	0,45	80	0,003	0,04 (50)
2-5	1	0,6	0,45	80	0,003	0,1 (10)



Hình 2: Giảm đồ XRD các mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp được theo các tỉ lệ Si/Ti khác nhau

### 3.3. Ảnh hưởng của thời gian kết tinh thủy nhiệt

Chúng tôi tiến hành tổng hợp 5 mẫu Ti-MCM-48 với thành phần mol như ở mẫu M2-2 và thời gian kết tinh thủy nhiệt trong khoảng thời gian từ 24 giờ đến 96 giờ. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian kết tinh thủy nhiệt đến cấu trúc tinh thể của vật liệu Ti-MCM-48 được trình bày ở hình 3.

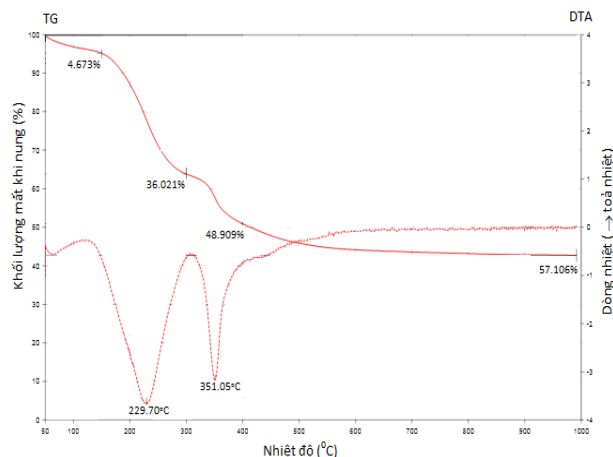


Hình 3: Giảm đồ XRD các mẫu Ti-MCM-48, thời gian kết tinh thủy nhiệt khác nhau

Từ giảm đồ XRD ở hình 3 chúng tôi nhận thấy rằng, sau 24 giờ kết tinh thủy nhiệt không thấy xuất hiện pic nhiễu xạ đặc trưng đối với vật liệu MCM-48, khi tăng thời gian kết tinh thủy nhiệt lên 48 giờ đến 60 giờ thì pic  $d_{211}$  ở góc  $2\theta = 2,5^\circ$  xuất hiện với cường độ còn yếu và độ tinh thể chưa cao; vật liệu thu được có độ tinh thể cao và trật tự hơn khi tăng thời gian kết tinh thủy nhiệt lên 72 giờ sau đó giảm khi tăng thời gian kết tinh đến 96 giờ. Điều này có thể là do lượng Ti khi đưa vào vật liệu ở các mẫu trong thời gian kết tinh dài hơn (96 giờ) gây ảnh hưởng đến mạng lưới trật tự vốn có của vật liệu silica và một phần Ti bị biến đổi thành anatase trong điều kiện nhiệt độ cao kéo dài.

### 3.4. Giảm đồ phân tích nhiệt TG-DTA

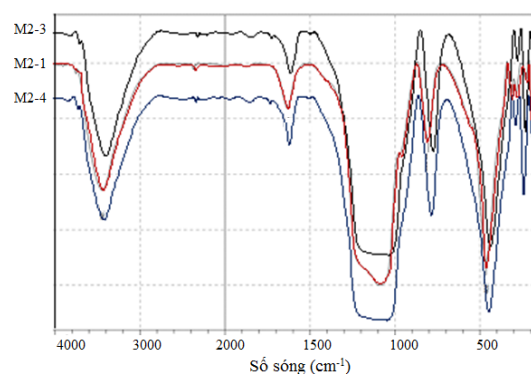
Để loại bỏ chất định hướng cấu trúc và tạp chất hữu cơ trong quá trình tổng hợp Ti-MCM-48, chúng ta phải lựa chọn chế độ nung hợp lí. Hình 4 là giảm đồ phân tích nhiệt của tiền chất Ti-MCM-48.



Hình 4: Giảm đồ TG-DTA của mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp

Từ kết quả phân tích nhiệt này, chúng tôi chọn nhiệt độ nung là 600 °C trong thời gian 8 giờ để loại bỏ chất định hướng cấu trúc CTAB và các tạp chất hữu cơ khác có trong vật liệu tổng hợp.

### 3.5. Phổ IR của các mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp được



Hình 5: Phổ IR của các mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp

Từ hình 5, ta thấy các phổ đã xuất hiện cực đại hấp thụ ở 964,41  $\text{cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị liên kết Si-OH; vạch phổ 802,39  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động đối xứng kéo dài của Si-O-Si và vạch phổ 1103,28  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Si-O-Ti trong Ti-MCM-48. Đám phổ ở 3456  $\text{cm}^{-1}$  và 1700  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm hydroxyl của nước hấp phụ trên vật liệu hoặc Ti-OH và Si-OH của vật liệu MQTB.

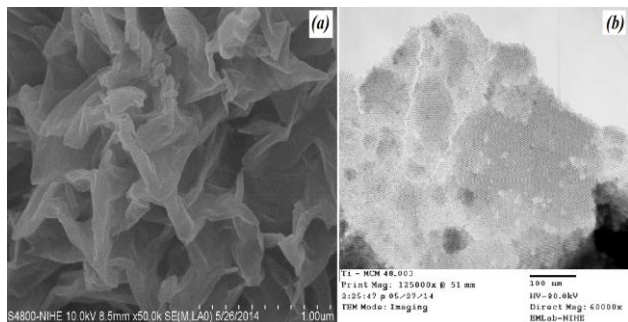
Bảng 3 trình bày thành phần phần trăm các nguyên tố có trong mẫu tổng hợp Ti-MCM-48 và tỉ lệ mol Si/Ti thu được từ phổ EDX. Từ kết quả đưa ra ở bảng 3 cho thấy lượng Ti có trong mẫu vật liệu là khá lớn so với ban đầu (mẫu M2-2).

Bảng 3: Thành phần các nguyên tố của vật liệu tổng hợp Ti-MCM-48

O (%)	Si (%)	Ti (%)	Ti lệ mol Si/Ti (đo bằng phổ EDX)
55,71	42,50	1,79	40,7
62,66	35,91	1,43	43,04
53,35	44,74	1,91	40,15

### 3.6. Hình thái của mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp

Từ hình 6 nhận thấy, với sự phân tán Ti vào trong mạng MCM-48 ảnh TEM của vật liệu Ti-MCM-48 có các mao quản với đường kính đều đặn khoảng chừng 35-40 Å. Hình dạng và kích thước của vật liệu Ti-MCM-48 cũng được nhận biết qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Từ hình ảnh SEM cho thấy quá trình tổng hợp đã tạo ra vật liệu Ti-MCM-48 dạng cấu trúc lập phương với nhiều lỗ hổng khá đồng đều với kích thước hạt khoảng 1-2 µm.

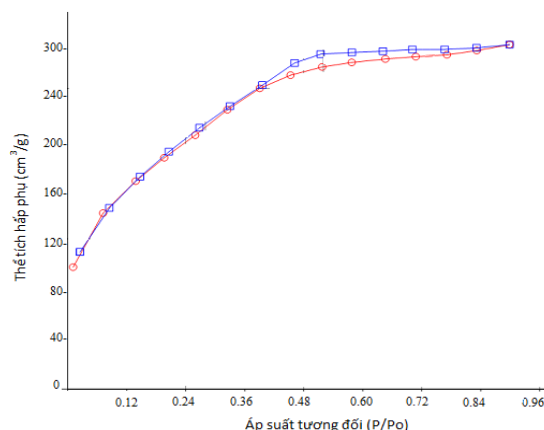


Hình 6: Ảnh SEM (a) và TEM (b) của mẫu Ti-MCM-48 tổng hợp

### 3.7. Nghiên cứu tính chất xốp của vật liệu Ti-MCM-48 tổng hợp

Hình 7 đã chỉ ra rằng đường hấp phụ giải hấp N<sub>2</sub> của mẫu xúc tác xuất hiện đường cong trễ rõ rệt ở khoảng áp suất tương đối p/p<sub>0</sub> từ 0,4 đến 0,7. Khi áp suất tương đối P/P<sub>0</sub> tăng (> 0,4) thì đường đẳng nhiệt hấp phụ có điểm uốn đặc trưng cho sự ngưng tụ mao quản bên trong MQTB.

Tính chất xốp của vật liệu Ti-MCM-48 được nghiên cứu bằng cách đo hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở 77 K được trình bày ở bảng 4.



Hình 7: Đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K của Ti-MCM-48 tổng hợp

Bảng 4: Tính chất xốp của Ti-MCM-48 tổng hợp

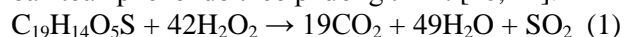
Mẫu	$d_{211}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$D_{pore}$ (Å)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
B2-4	37,94	92,93	39,62	0,39	669,7
M2	30,83	75,52	34,45	0,27	207,3

$a_0$  là đơn vị cấu trúc tính từ số liệu XRD ( $a_0 = d_{211} \cdot \sqrt{6}$ );  $D_{pore}$  là đường kính mao quản;  $S_{BET}$  là diện tích bề mặt riêng;  $V_m$  là thể tích mao quản.

Kết quả ở bảng 4 cho thấy rằng, diện tích bề mặt của Ti-MCM-48 (B2-4) lớn hơn diện tích bề mặt của Ti-MCM-48 (M2), điều đó tạo thuận lợi cho quá trình xúc tác của vật liệu. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sử dụng mẫu Ti-MCM-48 (B2-4) để nghiên cứu phản ứng oxi hóa phenol đỏ.

### 3.8. Phản ứng oxi hóa phenol đỏ

Phản ứng oxi hóa phenol đỏ được thực hiện trong bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml có gắn sinh hàn ngược và được điều chỉnh nhiệt độ bằng máy ổn nhiệt (0,2 °C). Phản ứng sử dụng 100 ml dung dịch phenol đỏ nồng độ 50 ppm, 0,2 g Ti-MCM-48 xúc tác và lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tương ứng 0,1 ml (35 %, d = 1,11 g/ml), phản ứng tiến hành ở nhiệt độ phòng. Điều đáng chú ý là quá trình oxi hóa phenol đỏ không sinh ra sản phẩm trung gian. Điều này cho phép giả thiết rằng, quá trình oxi hóa trong môi trường nước (Wet catalytic oxidation) trên xúc tác đã sử dụng xảy ra sự oxi hóa hoàn toàn phenol đỏ theo phương trình: [10, 11].

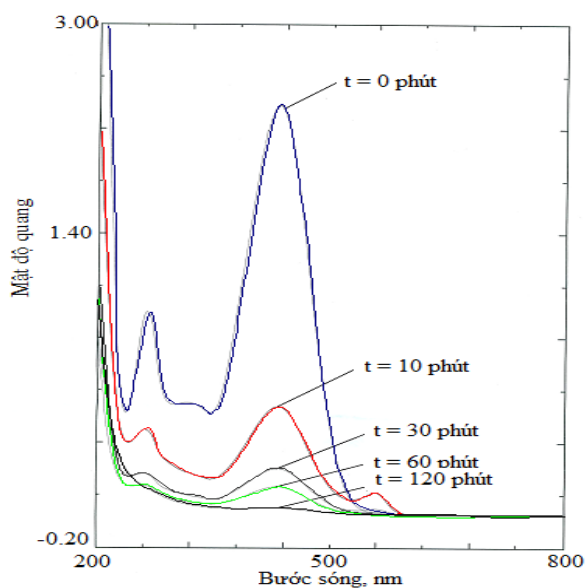


Cách lấy mẫu và bảo quản mẫu:

Cứ sau một khoảng thời gian, mẫu được lấy ra một lần, mỗi lần lấy 8 ml, li tâm và tách chất xúc tác rồi cho vào từng bình nhỏ có nút cao su đậy nắp kín,

bảo quản ở nhiệt độ phòng, hạn chế tiếp xúc với ánh sáng.

Tiến hành quét phổ UV-Vis của dung dịch phenol đỏ nồng độ 50 ppm và các mẫu dung dịch sản phẩm sau các thời gian  $t$  khác nhau. Hình 8 trình bày phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hoá phenol đỏ theo thời gian trên xúc tác Ti-MCM-48 tổng hợp. Quan sát từ hình 8 nhận thấy, phổ UV-Vis của phenol đỏ xuất hiện 2 đỉnh cực đại hấp thụ ở 263 và 432 nm tương ứng với các dao động của vòng benzen và nhóm mang màu, còn pic đặc trưng cho các nhóm thế không rõ ràng do sự tương tác electron của các nhóm thế. Ta nhận thấy tốc độ mất màu của dung dịch phenol đỏ xảy ra rất nhanh sau thời gian 10, 30 phút và chỉ sau 120 phút phản ứng, hệ mang màu liên hợp đã bị phá hủy gần như hoàn toàn, về gần với đường nền. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ ở bước sóng 263 nm đặc trưng cho nhân thơm đã không còn xuất hiện, cho thấy nhân thơm đã bị phá hủy. Điều đó chứng tỏ sau 120 phút phản ứng, có sử dụng xúc tác Ti-MCM-48, phenol đỏ đã bị oxi hóa hoàn toàn thành các chất đơn giản, hấp thụ ở bước sóng khoảng 200 nm và không gây ô nhiễm môi trường.

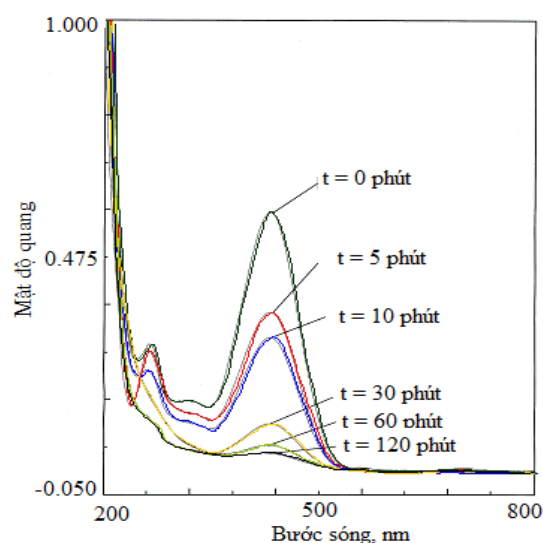


Hình 8: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ nồng độ 50 ppm có sử dụng xúc tác Ti-MCM-48

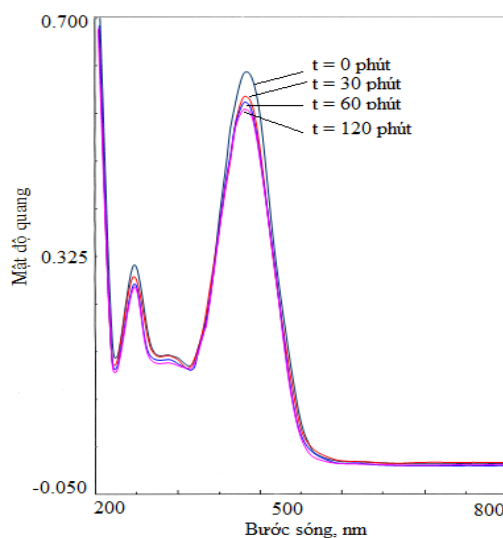
Tương tự, đã tiến hành phản ứng oxi hóa phenol đỏ nồng độ 10 ppm bằng  $H_2O_2$  với xúc tác Ti-MCM-48. Hiệu quả làm việc của loại xúc tác này cũng rất tốt. Sau 120 phút phản ứng, các cực đại hấp thụ đã biến mất, về gần với đường nền.

Để xác định vai trò của xúc tác Ti-MCM-48 trong phản ứng oxi hóa phenol đỏ, chúng tôi tiến hành phản ứng với nồng độ phenol đỏ,  $H_2O_2$ , và các

điều kiện khác không đổi nhưng không sử dụng Ti-MCM-48. Kết quả đo phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ nồng độ 10 ppm khi không sử dụng xúc tác Ti-MCM-48 được trình bày ở hình 10. Từ hình 10 nhận thấy, sau 120 phút sản phẩm của phản ứng oxi hóa phenol đỏ bằng  $H_2O_2$  có độ hấp thụ hầu như giảm không đáng kể so với mẫu gốc ban đầu. Các pic đặc trưng cho hệ liên hợp mang màu và nhân benzen vẫn còn xuất hiện. Điều đó chứng tỏ, quá trình phân hủy phenol đỏ trong nước chủ yếu là do xúc tác,  $H_2O_2$  chỉ là môi trường tác nhân. Nếu không có Ti-MCM-48, quá trình oxi hóa phenol đỏ hầu như xảy ra không đáng kể. Do đó, xúc tác Ti-MCM-48 đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình phản ứng.

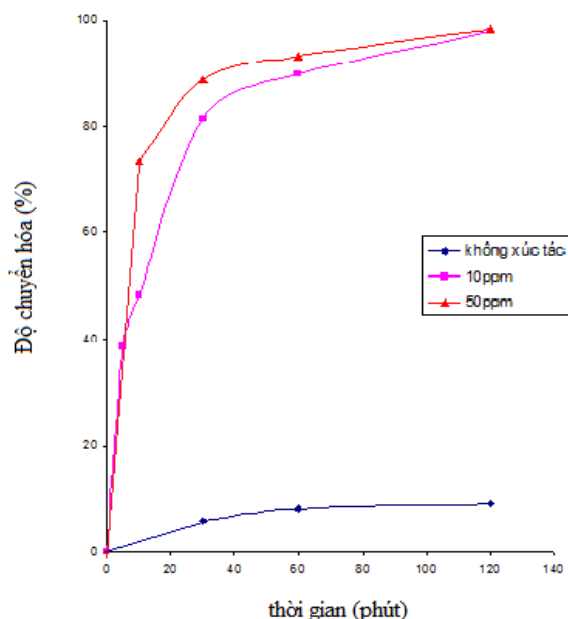


Hình 9: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ nồng độ 10 ppm sử dụng xúc tác Ti-MCM-48



Hình 10: Phổ UV-Vis của sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol đỏ 10 ppm khi không sử dụng xúc tác Ti-MCM-48

Hình 11 trình bày độ chuyển hoá phenol đỏ theo phương pháp đo quang. Kết quả cho thấy, sau khoảng 40 phút độ chuyển hoá phenol đỏ đã đạt đến hơn 90 % và quá trình oxi hoá trên xúc tác Ti-MCM-48 diễn ra hoàn toàn chỉ sau khoảng 120 phút.



Hình 11: Sự phụ thuộc độ chuyển hoá phenol đỏ vào thời gian theo phương pháp đo quang

Như vậy, có thể khẳng định rằng, khả năng oxi hóa phenol đỏ bởi  $H_2O_2$  khi có mặt Ti-MCM-48 là khá tốt và vật liệu này có thể sử dụng để xử lý phenol đỏ có trong môi trường nước.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu Ti-MCM-48 được tổng hợp thành công một cách có hệ thống bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp. Các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc mao quản trật tự cũng như hình thái vật liệu Ti-MCM-48 như: pH, tỉ lệ Si/Ti và thời gian kết tinh thủy nhiệt đã được nghiên cứu.

Các kết quả đặc trưng đã chứng tỏ rằng, vật liệu thu được có cấu trúc mao quản trung bình dạng lập phương, kiểu *1a3d* với diện tích bề mặt BET khá lớn ( $\sim 626 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Hoạt tính xúc tác cao của vật liệu Ti-MCM-48 trong phản ứng oxi hóa phenol đỏ với tác nhân  $H_2O_2$  chứng tỏ tiềm năng ứng dụng hiệu quả của vật liệu

này trong việc xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Văn Bình. *Độc chất học công nghiệp và dự phòng nhiễm độc*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2002).
2. Nguyễn Tiến Thắng, Nguyễn Đình Thuyên. *Giáo trình Sinh hóa hiện đại*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội (1998).
3. Zhang Zen, Y. Han, F. S. Xiao, S. Qiu. *Mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure, strong acidity, and Extraordinary hydrothermal stability at High temperature*, J. Am. Chem. Soc. 5014-5021 (2001).
4. Nguyễn Đoàn Châu Yên, Nguyễn Hữu Trí, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình MCM-48 từ nguồn thủy tinh lỏng trong nước*, Tạp chí KHKT Nông Lâm nghiệp, số 1&2, 214-218 (2007).
5. Lensveld D. *On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts*, Tekst. Proefschrift Universiteit Utrecht, The Netherlands (2003).
6. Naoko Igarashi, Kazuhito Hashimoto, Takashi Tatsumi. *Catalytical studies on trimethylsilylated Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 materials*, Microporous and Mesoporous Materials, 104, 269-280 (2007).
7. Dan Zhao, Sridhar Budhi, Adrian Rodriguez, Ranjit T. Koodali. *Rapid and facile synthesis of Ti-MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for hydrogen evolution*, International journal of hydrogen energy, 35, 5276-5283 (2010).
8. Jinjin Chen, Keming Fang, Lanju Wu, Zhaosheng Qian, Jianrong Chen. *Removal of Cd(II) from Aqueous by Adsorption onto Mesoporous Ti-MCM-48*, Procedia Environmental Sciences, 10, Part C, 2491-2497 (2011).
9. Lê Công Dưỡng. *Kỹ thuật cấu trúc bằng tia Ronghen*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1994).
10. Lê Thanh Sơn, Đinh Quang Khiếu. *Nghiên cứu động học của phản ứng oxi hóa phenol đỏ trên xúc tác Fe-SBA-15*, Tạp chí Hóa học, 46(2), 211-216 (2008).
11. Trần Thị Văn Thi, Trần Hải Bằng, Lê Quốc Toàn. *Xử lý dung dịch phenol đỏ trong nước bằng phản ứng oxi hóa trên Fe-SBA-15*, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, 50, 125-133 (2009).

Liên hệ: **Hồ Văn Thành**

Trường Cao đẳng sư phạm Thừa Thiên Huế  
123 Nguyễn Huệ, Phường Phú Nhuận, Thành phố Huế.