

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Điền Trung

**TỔNG HỢP MỘT SỐ HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ
HỢP CHẤT TITAN CHO QUÁ TRÌNH QUANG PHÂN HỦY
CINNAMIC ACID TRONG NƯỚC**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

TP. Hồ Chí Minh – 2023

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Điền Trung

**TỔNG HỢP MỘT SỐ HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ
HỢP CHẤT TITAN CHO QUÁ TRÌNH QUANG PHÂN HỦY
CINNAMIC ACID TRONG NƯỚC**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 9440119

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

1. TS. Hoàng Tiến Cường
2. TS. Hà Cẩm Anh

TP. Hồ Chí Minh – 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tác giả xin cam đoan luận án ***“Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước”*** là công trình nghiên cứu của chính tác giả Nguyễn Điền Trung, dưới sự hướng dẫn của TS. Hoàng Tiến Cường và TS. Hà Cẩm Anh. Các kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực và không sao chép từ bất kỳ nguồn tài liệu khác dưới bất cứ hình thức. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được thực hiện trích dẫn và ghi nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất tới TS. Hoàng Tiến Cường công tác ở phòng Phòng Dầu khí – Xúc tác thuộc Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, hướng dẫn khoa học thứ nhất đã hết lòng giúp đỡ, định hướng nghiên cứu và động viên tinh thần để tôi hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn TS. Hà Cẩm Anh làm việc tại Khoa Kỹ thuật Hoá học, Trường Đại học Bách khoa, hướng dẫn khoa học thứ hai đã tận tình giúp đỡ tôi trong thời gian học tập và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các anh chị công tác tại Phòng Dầu khí – Xúc tác và Phòng Quá trình – Thiết bị thuộc Viện Công nghệ Hóa học Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ, tạo mọi điều kiện về cơ sở vật chất và trang thiết bị, để tôi có thể thực hiện các thí nghiệm nghiên cứu phục vụ cho luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến bộ môn Sư phạm Hóa học, Khoa Sư phạm và Trường Đại học Cần Thơ, nơi tôi đang công tác, đã tạo mọi điều kiện cho tôi có thể hoàn thành việc học tập và nghiên cứu khoa học.

Tôi xin cảm ơn Phòng sau đại học, Viện Công nghệ Hóa học và Học viện Khoa học và Công Nghệ đã tạo mọi điều kiện để giúp tôi trong quá trình học tập tại học viện.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới gia đình, bạn bè đã luôn bên cạnh, ủng hộ và động viên để tôi có thể hoàn thành quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án.

Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 08 năm 2023

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Điền Trung

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	vi
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ.....	ix
MỞ ĐẦU	xiii
1. Tính cấp thiết.....	xiii
2. Mục tiêu nghiên cứu	xiv
3. Nội dung nghiên cứu	xiv
4. Tính mới	xiv
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	1
1.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước	1
1.2. Phenolic acid.....	1
1.3. Phản ứng quang xúc tác.....	3
1.3.1. Cơ chế phản ứng quang xúc tác.....	4
1.3.2. Các tác nhân oxy hóa trong phản ứng quang xúc tác	6
1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác.....	8
1.4. Các hệ xúc tác quang.....	10
1.4.1. Xúc tác oxide kim loại.....	10
1.4.2. Xúc tác oxide kim loại kép.....	15
1.4.3. Xúc tác dị cấu trúc oxide kim loại kép/TiO ₂	17
1.5. Phương pháp tổng hợp xúc tác	21
1.5.1. Phương pháp sol-gel.....	22
1.5.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	24
1.6. Động học phản ứng quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ	26
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	30
2.1. Hóa chất.....	30
2.2. Tổng hợp xúc tác	30
2.2.1. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO ₂ bằng phương pháp thủy nhiệt trong các môi	

trường khác nhau	30
2.2.1.1. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 trong môi trường acid (Ti-a)	30
2.2.1.2. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 trong môi trường nước (Ti-w) và base (Ti-b)	30
2.2.2. Khảo sát tổng hợp hệ xúc tác oxide kim loại kép (MTO)	31
2.2.3. Khảo sát tổng hợp hệ xúc tác dị cấu trúc oxide kim loại kép/ TiO_2 (MTO/Ti) ...	31
2.3. Phân tích các tính chất hóa lý của xúc tác	32
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	33
2.3.2. Quang phổ Raman	33
2.3.3. Quang phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier	33
2.3.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2	34
2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng	34
2.3.7. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán	35
2.3.8. Điểm đẳng điện	35
2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác	36
2.4.1. Hệ thống phản ứng	36
2.4.2. Chuẩn bị phản ứng	36
2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của chất ức chế	37
2.4.4. Khảo sát động học của phản ứng	37
2.4.5. Phân tích hỗn hợp phản ứng	38
2.4.6. Phân tích sản phẩm phụ bằng phương pháp HNMR	38
2.4.7. Phương pháp xử lý kết quả	39
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	40
3.1. Hệ xúc tác TiO_2	40
3.1.1. Tổng hợp xúc tác TiO_2 trong môi trường acid (Ti-a)	40
3.1.2. Tính chất của hệ xúc tác TiO_2	44
3.1.3. Hoạt tính của hệ xúc tác TiO_2	50
3.2. Hệ xúc tác oxide kim loại kép MTO	52
3.2.1. Xúc tác pseudobrookite Al_2TiO_5 (ATO)	52
3.2.2. Xúc tác pseudobrookite Fe_2TiO_5 (FTO)	61
3.2.3. Xúc tác perovskite CoTiO_3 (CTO)	66
3.3. Hệ xúc tác dị cấu trúc oxide kim loại kép/ TiO_2 (MTO/Ti)	71

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng MTO trong hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti	71
3.3.2. Tính chất của hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti.....	72
3.3.3. Hoạt tính của hệ xúc tác MTO/Ti ở điều kiện phản ứng khác nhau	87
3.3.4. So sánh tính chất và hoạt tính quang của các hệ xúc tác.....	90
3.4. Động học phản ứng phân hủy CA	96
3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ O ₂ hòa tan đến tốc độ phản ứng.....	96
3.4.2. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng	98
3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ cinnamic acid đến tốc độ phản ứng	100
3.4.4. Khảo sát sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa	101
3.4.5. Các hợp chất trung gian.....	109
3.4.6. Phương trình động học	111
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	
Kết luận.....	
Kiến nghị	
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ ĐÃ CÔNG BỐ.....	
TÀI LIỆU THAM KHẢO	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Nguyên nghĩa
ATO	Xúc tác Al_2TiO_5
ATO/Ti	Xúc tác $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$
BET	Brunauer-Emmett-Teller: phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng
BQ	1,4-Benzoquinone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
CA	Cinnamic acid $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$
CTO	Xúc tác CoTiO_3
CTO/Ti	Xúc tác $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$
DRS	Diffuse reflectance spectroscopy: phổ phản xạ khuếch tán
EDX	Energy dispersive X-ray: tán xạ năng lượng tia X
FTIR	Fourier transform infrared: hồng ngoại biến đổi Fourier
FTO	Xúc tác Fe_2TiO_5
FTO/Ti	Xúc tác $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$
P25	Xúc tác TiO_2 thương mại
PZC	Point of zero charge: điểm đẳng điện
SA	Salicylic acid $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$
SEM	Scanning electron microscope: kính hiển vi điện tử quét
TDA	Topological data analysis: phân tích nhiệt vi sai
TEM	Transmission electron microscopes: kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric analysis: phân tích trọng lượng nhiệt
Ti-a	Xúc tác TiO_2 tổng hợp ở môi trường acid
Ti-b	Xúc tác TiO_2 tổng hợp ở môi trường base
Ti-w	Xúc tác TiO_2 tổng hợp ở môi trường nước
TTIP	Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
UV-Vis	Ultraviolet-visible: tử ngoại khả kiến
XRD	X-ray powder diffraction: nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Thành phần và ký hiệu các xúc tác được tổng hợp và nghiên cứu.....	32
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ acid HCl đến thành phần pha, kích thước tinh thể và độ chuyển hóa CA sau 30 min (X_{30}) trên các xúc tác TiO_2	40
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thể tích TTIP đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.	42
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.....	42
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.....	43
Bảng 3.5. Thành phần pha, kích thước tinh thể (d_{cry}) xác định từ giản đồ XRD và kích thước hạt (d_{par}) theo ảnh SEM của các xúc tác TiO_2	46
Bảng 3.6. Các tính chất lý-hóa của các xúc tác TiO_2 : Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (V_{pore}), đường kính lỗ xốp (d_{pore}), năng lượng vùng cấm (E_g), bước sóng hấp thụ (λ) và điểm đẳng điện (PZC).	46
Bảng 3.7. Độ chuyển hóa X_{90} của các xúc tác TiO_2 ở pH khác nhau.	52
Bảng 3.8. Kích thước hạt (d_{TEM}), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (V_{pore}), đường kính lỗ xốp (d_{pore}), kích thước hạt (d_{par}), kích thước trung bình tinh thể (d_{cry}) năng lượng vùng cấm(E_g), bước sóng hấp phụ (λ) và điểm đẳng điện (PZC) của xúc tác ATO.	58
Bảng 3.9. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác ATO/Ti.....	73
Bảng 3.10. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác FTO/Ti.	78
Bảng 3.11. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác CTO/Ti.....	82
Bảng 3.12. Thành phần nguyên tố từ phổ EDX.....	83
Bảng 3.13. So sánh tính chất hóa-lý, quang-hóa và hoạt tính của các xúc tác điển hình.	92
Bảng 3.14. Sự ảnh hưởng của nồng độ O_2 hòa tan đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác ở $X_{CA} = 30\%$	97
Bảng 3.15. Sự ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác ở $X_{CA} = 30\%$	99
Bảng 3.16. Sự ảnh hưởng của nồng độ CA đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác	

.....	101
Bảng 3.17. Tốc độ phản ứng ở mật độ tác nhân oxy hóa khác nhau khi có sự hiện diện của SA, BQ và KI trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở $X_{CA} = 30\%$.	107
Bảng 3.18. Phương trình phụ thuộc tốc độ phản ứng vào mật độ tác nhân oxy hóa ở độ chuyển hóa $X_{CA} = 30\%$ trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.....	108
Bảng 3.19. Các sản phẩm trong dung dịch sau phản ứng trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.	110
Bảng 3.20. Các giá trị bậc phản ứng và hằng số động học trong phương trình động học trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.....	112
Bảng 3.21. Tỷ lệ các hệ số a và k trong phương trình động học trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.	114

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cơ chế phân hủy chất ô nhiễm của xúc tác quang.....	5
Hình 1.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến điện tích bề mặt xúc tác.....	9
Hình 1.3. Sự phân tách electron-lỗ trống h^+ trên xúc tác đơn pha và xúc tác dị cấu trúc.	18
Hình 1.4. Cấu trúc của các loại xúc tác dị cấu trúc thường gặp.	19
Hình 1.5. Cấu trúc của xúc tác dị cấu trúc loại Z.	19
Hình 1.6. Cấu trúc của xúc tác dị cấu trúc loại S.....	20
Hình 1.7. Các công bố của các tác giả trong nước về xúc tác dị cấu trúc.	21
Hình 1.8. Sự tạo thành của pha TiO_2 ở giá trị pH khác nhau.	25
Hình 2.1. Quy trình khảo sát tổng hợp xúc tác Ti-a.	30
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp các xúc tác oxide kim loại kép.....	31
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti.	31
Hình 2.4. Sơ đồ hệ thống thiết bị phản ứng quang oxy hóa.	36
Hình 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).	40
Hình 3.2. Ảnh hưởng của thể tích TTIP đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).	41
Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).	42
Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).	43
Hình 3.5. Giảm đồ TG-TGA của xúc tác Ti-a (a), Ti-w (b) và Ti-b (c).	44
Hình 3.6. Giảm đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) và đồ thị xác định điện tích (d) của các xúc tác TiO_2	45
Hình 3.7. Ảnh SEM của hệ xúc tác TiO_2 : P25 (a), Ti-a (b), Ti-w (c) và Ti-b (d).	47
Hình 3.8. Ảnh TEM của hệ xúc tác TiO_2 : P25 (a), Ti-a (b), Ti-w (c) và Ti-b (d).	47
Hình 3.9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của hệ xúc tác TiO_2	48
Hình 3.10. Phổ tán xạ DRS (a) và đồ thị Tauc (b) của hệ xúc tác TiO_2	49
Hình 3.11. Hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 ở pH khác nhau.	51

Hình 3.12. Giản đồ TG-TGA của gel Al_2TiO_5 .	53
Hình 3.13. Giản đồ XRD của gel Al_2TiO_5 ở nhiệt độ nung (a), khối lượng citric acid (b) và thời gian nung (c) khác nhau.	54
Hình 3.14. Giản đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c), đồ thị xác định điện tích (d), phổ tán xạ (e) và đồ thị Tauc (f) của xúc tác ATO.	55
Hình 3.15. Ảnh SEM (a), TEM (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (c) và phân bố kích thước lỗ xốp (d) của xúc tác ATO.	57
Hình 3.16. Hoạt tính quang của xúc tác ATO: ảnh hưởng hàm lượng xúc tác (a), ảnh hưởng pH đầu của dung dịch (b) và lưu lượng không khí (c).	58
Hình 3.17. Độ chuyển hóa CA sau 360 min phản ứng trên xúc tác ATO và Ti-s.	60
Hình 3.18. Khả năng tái sử dụng của xúc tác ATO.	60
Hình 3.19. Giản đồ TG-TGA của gel Fe_2TiO_5 .	61
Hình 3.20. Giản đồ XRD và hoạt tính quang của gel Fe_2TiO_5 ở nhiệt độ nung khác nhau (a, b), thời gian nung khác nhau (c, d) và kích thước tinh thể của Fe_2TiO_5 và rutile TiO_2 trên các mẫu (e).	62
Hình 3.21. Phổ Raman (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c), ảnh TEM (d), phổ FTIR (e), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (f), đồ thị xác định điểm đẳng điện (g) và phổ tán xạ DRS (h) của xúc tác FTO.	64
Hình 3.22. Giản đồ TG-TGA của gel CoTiO_3 .	67
Hình 3.23. Giản đồ XRD của gel CoTiO_3 nung ở nhiệt độ nung khác nhau (a), thời gian nung khác nhau (b) và hoạt tính quang phân hủy CA (c) của xúc tác CoTiO_3 .	68
Hình 3.24. Phổ Raman (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c), phổ FTIR (d), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (e), đồ thị xác định điểm đẳng điện (f) và phổ tán xạ DRS (g) của xúc tác CTO.	69
Hình 3.25. Độ chuyển hóa sau 60 min phản ứng của các xúc tác ATO/Ti (a), FTO/Ti (b) và CTO/Ti (c).	71
Hình 3.26. Giản đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) của các xúc tác ATO/Ti và đồ thị xác định điện tích (d) của mẫu 33ATO/Ti.	72
Hình 3.27. Ảnh SEM của xúc tác: 25ATO/Ti (a) và 50ATO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 10 nm (e) của xúc tác 33ATO/Ti.	74
Hình 3.28. Phổ EDX của các xúc tác: Ti-w (a), ATO (b) và 33ATO/Ti (c).	75
Hình 3.29. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác 33ATO/Ti (a); phân bố	

kích thước lỗ xốp (b), phổ tán xạ DRS (c) và đồ thị Tauc (d) của các xúc tác ATO/Ti.	76
Hình 3.30. Giảm đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) của các xúc tác FTO/Ti và đồ thị xác định điện tích của mẫu 10FTO/Ti.....	78
Hình 3.31. Ảnh SEM của xúc tác: FTO (a) và 20FTO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 10 nm (e) của xúc tác 10FTO/Ti.	79
Hình 3.32. Phổ EDX của các xúc tác: FTO (a) và 10FTO/Ti (b).....	80
Hình 3.33. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp của các xúc tác Ti-w, FTO và FTO/Ti.	80
Hình 3.34. Phổ tán xạ DRS (a) và đồ thị Tauc (b) của các xúc tác FTO/Ti.....	81
Hình 3.35. Giảm đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) và đồ thị xác định điện tích (d) của các xúc tác CTO/Ti.	82
Hình 3.36. Phổ EDX của các xúc tác: CTO (a) và 5CTO/Ti (b).....	83
Hình 3.37. Ảnh SEM của các xúc tác: CTO (a) và 7CTO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 5 nm (e) của xúc tác 5CTO/Ti.....	84
Hình 3.38. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các xúc tác CTO/Ti.	85
Hình 3.39. Phổ tán xạ (a) và đồ thị Tauc (b) của các xúc tác CTO/Ti.	86
Hình 3.40. Độ chuyển hóa CA trên hệ xúc tác MTO/Ti tốt nhất: 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở các hàm lượng xúc tác khác nhau.....	87
Hình 3.41. Độ chuyển hóa CA theo thời gian phản ứng trên hệ xúc tác 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở pH đầu của dung dịch khác nhau.....	88
Hình 3.42. Độ chuyển hóa CA trên các xúc tác hỗn hợp 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở các lưu lượng không khí khác nhau.....	89
Hình 3.43. Khả năng tái sử dụng của các xúc tác: Ti-w (a), 33ATO/Ti (b), 10FTO/Ti (c) và 5CTO/Ti (d).....	91
Hình 3.44. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian phản ứng ở nồng độ O ₂ hòa tan khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).....	96
Hình 3.45. Đường động học phản ứng ở nồng độ O ₂ hòa tan khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).	97
Hình 3.46. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ O ₂ hòa tan trên các xúc tác ở	

$X_{CA} = 30\%$	97
Hình 3.47. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian ở cường độ chiếu sáng khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).....	98
Hình 3.48. Đường động học phản ứng ở cường độ chiếu sáng khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).	98
Hình 3.49. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng trên các xúc tác ở $X_{CA} = 30\%$	99
Hình 3.50. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian phản ứng ở nồng độ CA khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).....	100
Hình 3.51. Đường động học phản ứng ở nồng độ đầu CA khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).	100
Hình 3.52. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ CA trên các xúc tác.....	101
Hình 3.53. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).	102
Hình 3.54. Đường động học của phản ứng ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).....	103
Hình 3.55. Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa CA vào mật độ tác nhân oxy hóa ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).	104
Hình 3.56. Mật độ tác nhân oxy hóa và độ chuyển hóa CA sau 90 min trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.....	106
Hình 3.57. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào mật độ tác nhân oxy hóa: HO^{\bullet} (a), $OO^{\bullet-}$ (b) và h^+ (c) ở độ chuyển hóa $X_{CA} = 30\%$ trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.....	108

1. Tính cấp thiết

Ngày nay, ô nhiễm nguồn nước là vấn đề xã hội đang đòi hỏi sự quan tâm và tác động đến cân bằng của hệ sinh thái. Nguồn nước bị ô nhiễm bởi sự thải vào môi trường nước các chất gây ô nhiễm như phẩm nhuộm, thuốc trừ sâu và đặc biệt là các chất hữu cơ độc hại từ sự phát triển nhanh chóng của nông nghiệp và công nghiệp. Trong đó, đáng quan tâm là các hợp chất phenolic. Các hợp chất phenolic không chỉ khó phân hủy mà còn gây hại đối với các vi sinh vật trong nước ở nồng độ thấp. Chính vì vậy, sự tinh sạch nguồn nước, loại bỏ các hợp chất phenolic trở thành vấn đề quan tâm trong những năm gần đây. Có nhiều phương pháp xử lý như hấp phụ và giải hấp, phương pháp thiêu hủy và phân hủy sinh học đã được đề xuất. Tuy nhiên, các phương pháp đề xuất chưa mang lại hiệu quả thực tế, chi phí cao, điều kiện vận hành khó khăn và chuyển chất ô nhiễm từ dạng này thành dạng khác. Sự phân hủy các hợp chất phenolic acid trong môi trường nước bằng xúc tác quang được xem là một giải pháp xử lý triệt để. Điểm nổi bật của xúc tác quang trong việc phân hủy các hợp chất phenolic là chi phí thấp, hiệu suất phân hủy cao, xúc tác có thể tái sử dụng mà hoạt tính thay đổi không đáng kể, xúc tác vô hại đối với môi trường và con người, phản ứng có thể thực hiện ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển và có thể chuyển hóa các chất gây ô nhiễm thành các sản phẩm cuối cùng vô hại như: CO_2 , H_2O và các acid vô cơ [1]. Bên cạnh TiO_2 là xúc tác quang truyền thống với hoạt tính quang tốt dưới ánh sáng UV, xúc tác titanate đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu làm chất xúc tác quang. Trong đó, một số xúc tác titanate có năng lượng vùng cấm nhỏ có thể dễ dàng kích thích bởi ánh sáng khả kiến và UV [2-4]. Ngoài ra, sự lai tạo của TiO_2 và xúc tác titanate giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng, cải thiện diện tích bề mặt riêng và hạn chế sự tái kết hợp giữa electron với lỗ trống [5], là ứng viên triển vọng làm xúc tác quang.

Trong khuôn khổ luận án, để chủ động trong tổng hợp TiO_2 , đã nghiên cứu qui luật ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt đến tính chất và hoạt tính của xúc tác TiO_2 , xúc tác titanate được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và xúc tác dị cấu trúc titanate/ TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt. Hoạt tính xúc tác được đánh giá trong quang phân hủy cinnamic acid, một phenolic acid đại diện. Trên cơ sở kết quả thu được, xác định điều kiện tốt nhất cho việc tổng hợp các xúc tác và

phản ứng phân hủy cinnamic acid; làm sáng tỏ mối liên hệ giữa tính chất và hoạt tính quang của các xúc tác và đề xuất động học quang phân hủy cinnamic acid trên một số xúc tác có hoạt tính tốt.

Nghiên cứu được thực hiện tại Phòng Dầu khí-Xúc tác, Viện Công nghệ Hóa học và được sự tài trợ về kinh phí, điều kiện thực hiện luận án và nguồn lực từ các đề tài: (i) đề tài tiềm năng trẻ của Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam “Quang phân hủy các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nông nghiệp bằng vật liệu perovskite titanate chế tạo ở nhiệt độ thấp” mã số ĐLTE 00.09/20-21, (ii) 2 đề tài trường ĐH Bách khoa, ĐHQG TP. Hồ Chí Minh mã số KTHH-2018-103 “Nghiên cứu tổng hợp và hoạt tính của xúc tác trên cơ sở Al_2TiO_5 trong phản ứng quang phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ trong nước” và mã số T-KTHH-2020-36 “Ảnh hưởng của môi trường tổng hợp đến tính chất và hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 và nanocomposite $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ ”.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Luận án “*Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước*” hướng đến các mục tiêu sau: (i) tổng hợp thành công ba nhóm xúc tác: TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2 sử dụng dung môi thân thiện và có hoạt tính cao trong phản ứng quang phân hủy cinnamic acid, (ii) làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần, tính chất hóa lý và hoạt tính quang phân hủy cinnamic acid của xúc tác và (iii) qui luật động học của phản ứng phân hủy cinnamic acid trên một số xúc tác điển hình.

3. Nội dung nghiên cứu

Để đạt được các mục tiêu đề ra, luận án “*Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước*” thực hiện các nội dung sau: (i) khảo sát tổng hợp ba nhóm xúc tác (TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2) sử dụng dung môi thân thiện (ii) khảo sát hoạt tính của ba nhóm xúc tác (TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2) cho phản ứng quang phân hủy cinnamic acid, (iii) phân tích các tính chất hóa lý của các xúc tác tổng hợp, (iv) nghiên cứu động học phản ứng và bản chất các thành phần hoạt động trong phản ứng phân hủy cinnamic acid. Từ kết quả thu được, đề xuất phương trình động học phân hủy cinnamic acid trên các xúc tác khảo sát.

4. Tính mới

Điều chỉnh được các tính chất lý-hóa và quang-hóa cơ bản như thành phần pha,

năng lượng vùng cấm và điểm đẳng điện của TiO_2 thông qua thay đổi môi trường thủy nhiệt. Xúc tác TiO_2 thủy nhiệt trong môi trường acid có hoạt tính quang cao hơn P25 TiO_2 thương mại P25, trong khi TiO_2 thủy nhiệt trong môi trường nước được tổng hợp bằng phương pháp thân thiện môi trường và dễ thu hồi hơn P25.

Tổng hợp thành công các xúc tác titanate: Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 và CoTiO_3 bằng phương pháp sol-gel với nhiệt độ nung thấp. Trong đó, Al_2TiO_5 được xem là xúc tác quang mới, có hoạt tính quang tốt, độ bền tốt và dễ thu hồi.

Tổng hợp thành công các xúc tác dị cấu trúc $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ và $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt sử dụng dung môi thân thiện môi trường có diện tích bề mặt riêng lớn, hoạt tính quang vượt trội, độ bền tốt và dễ thu hồi so với xúc tác TiO_2 .

Động học của phản ứng quang oxy hóa CA dưới ánh sáng UV-A được nghiên cứu toàn diện và phương trình động học được đề xuất dựa trên sự tổng hợp các kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của các yếu tố như các thành phần các chất có mặt trong môi trường phản ứng, cường độ ánh sáng; định lượng vai trò của các tác nhân oxy hóa (lỗ trống h^+ , gốc tự do hydroxyl HO^\bullet và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$) bằng phương pháp sử dụng các chất ức chế và định danh được các hợp chất trung gian.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước

Sự khan hiếm nước sạch sẽ là mối đe dọa hàng đầu đối với loài người trên toàn cầu trong tương lai. Trong báo cáo gần đây của Tổ chức Y tế Thế giới WHO, khoảng 50% người dân sẽ duy trì cuộc sống trong các khu vực khan hiếm về nguồn nước sạch vào năm 2025, khi nhu cầu về nguồn nước sạch đạt cao điểm từ các ngành công nghiệp [6]. Mặc dù, nước là nguồn tài nguyên thiên nhiên dồi dào nhất trên Trái Đất, nhưng chỉ có khoảng 1% lượng nước được cung cấp cho con người. Giá nước sạch ngày càng tăng cùng với sự biến đổi khí hậu và sự gia tăng dân số [7]. Vấn đề chính mà con người đang phải đối mặt hiện nay là nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm nghiêm trọng [8]. Nguồn nước bị ô nhiễm với sự hiện diện của các chất hữu cơ và vô cơ độc hại, không thích hợp cho sinh hoạt cũng như các hoạt động sản xuất vì tác động tiêu cực đến sức khỏe con người và sự phát triển của sinh vật thủy sinh. Hàng năm, có khoảng 1,7 triệu người đã tử vong do tiêu thụ nước ô nhiễm và khoảng 4 tỷ người có các vấn đề sức khỏe khác nhau liên quan đến các bệnh truyền nhiễm từ nguồn nước ô nhiễm [9]. Lượng nước thải khổng lồ được tạo ra hàng ngày từ nhiều nguồn khác nhau như: nước thải sinh hoạt của các hộ gia đình, nước thải từ các hoạt động sản xuất công nghiệp và nước thải trong các hoạt động sản xuất nông nghiệp [10]. Thành phần cơ bản của nước thải thông thường bao gồm 99% là nước và 1% là chất lơ lửng, chất dạng keo và chất rắn hòa tan [11]. Nhu cầu nước cho các hoạt động sản xuất và sinh hoạt là rất lớn, trong đó sản xuất nông nghiệp chiếm phần lớn lượng nước tiêu thụ. Tổng lượng nước tiêu thụ trên toàn thế giới cho nông nghiệp chiếm 92% [12]. Trong đó, khoảng 70% lượng nước ngọt được sử dụng để tưới tiêu đến từ các con sông và nguồn nước ngầm [13]. Nhiều quốc gia có thu nhập thấp ở Châu Phi, Châu Á và Châu Mỹ Latinh còn sử dụng nước thải chưa qua xử lý làm nguồn nước tưới cho nông nghiệp. Việc tưới tiêu bằng nước thải công nghiệp hoặc nước thải sinh hoạt có tác động trực tiếp đến với sức khỏe con người [14]. Các yếu tố nguy cơ được tìm thấy là ô nhiễm kim loại nặng và mầm bệnh từ các chất ô nhiễm không phân hủy sinh học hoặc có thời gian bán hủy kéo dài [15].

1.2. Phenolic acid và cinnamic acid

Trong tự nhiên, phenolic acid chiếm khoảng 1/3 trong số các hợp chất phenolic.

Phenolic acid được phân thành 2 loại chính: hydroxybenzoic acid và hydroxycinnamic acid dựa vào khung sườn carbon cũng như vị trí và số lượng nhóm hydroxyl trên vòng thơm. Hydroxybenzoic acid là các dẫn xuất của benzoic acid với khung 7 nguyên tử carbon có cấu trúc C6-C1. Gallic acid, p-hydroxybenzoic acid, salicylic acid, gentisic acid, protocatechuic acid, syringic acid và vanillic acid là các hydroxybenzoic acid chủ yếu với sự khác nhau dựa trên sự biến đổi của các nhóm R₁, R₂, R₃ và R₄ trên vòng thơm. Hydroxycinnamic acid là các dẫn xuất của cinnamic acid có cấu trúc C6-C3. Trong số các hydroxycinnamic acid và các dẫn xuất, p-coumaric acid, cinnamic acid, caffeic acid, ferulic acid, sinapic acid, isoferulic acid và p-hydroxycinnamic acid là các hợp chất phổ biến nhất. Trong tự nhiên, hydroxycinnamic acid phổ biến hơn so với hydroxybenzoic acid và có thể tồn tại dưới dạng tự do hoặc hợp chất. Các hydroxycinnamic ở dạng tự do là các sản phẩm tạo ra từ quá trình thủy phân bằng enzyme hoặc hóa học trong quá trình chiết xuất. Dạng hợp chất thường tìm thấy là các este của hydroxycinnamic acid [16].

Ảnh hưởng của các hợp chất phenolic độc hại tiết ra từ thực vật hiện diện trong đất là một trong những yếu tố quan trọng tác động tiêu cực đến sự sinh trưởng, năng suất và chất lượng cây trồng. Đặc biệt, gây nhiều thiệt hại đối với các hệ thống canh tác luân canh trong sản xuất nông nghiệp [17]. Một trong những hợp chất phenolic độc hại tiết ra từ thực vật được biết đến là cinnamic acid (CA). CA là hợp chất phenolic phổ biến và được phóng thích vào môi trường với nồng độ đáng kể thông qua bài tiết của rễ, sự rửa trôi, sự phân hủy các mô/cơ quan thực vật và được tích lũy trong nhiều loại đất trồng trọt luân canh [18]. Độc tính trực tiếp đối với thực vật của sự tích tụ CA gây ra ức chế đối với sự nảy mầm của hạt và sự phát triển của rễ cây [19]. Ngoài ra, độc tính của CA tác động lên màng tế bào và các quá trình liên quan như rối loạn cân bằng cân bằng Ca²⁺ và giảm sự hấp thu nitrate cũng như hoạt động H⁺-ATPase của màng tế bào [20]. Tác động tiêu cực gián tiếp của CA là phá vỡ tính đa dạng di truyền, hoạt tính sinh học và hoạt động trao đổi chất của vi sinh vật. Hệ quả là làm thay đổi hệ sinh thái của vi sinh vật trong đất và ảnh hưởng đến sự phát triển của cây trồng [21].

Bên cạnh đó, việc xử lý nước thải được tạo ra từ các ngành công nghiệp chế biến là rất quan trọng đối với tính bền vững của nguồn nước. Đặc biệt, nước thải từ các nhà máy sản xuất ô liu và nhà máy rượu chứa nhiều phenolic acid và polyphenolic, chủ yếu là các dẫn xuất của benzoic acid và cinnamic acid. Trên thực tế, các phenolic acid

có khả năng phân hủy sinh học thấp, độc tính đáng kể và là một mối quan tâm đáng kể về môi trường, cần được phân hủy trước khi xả vào cống rãnh và các nguồn nước công cộng. Nguồn nước thải ô nhiễm chứa nhiều hợp chất phenolic. Trong các phenolic ô nhiễm thường được tìm thấy trong nước thải, p-hydroxybenzoic và gallic acid là các dẫn xuất của benzoic acid. Trong khi đó, p-coumaric, caffeic và ferulic acid là các dẫn xuất của cinnamic acid [22]. Trong nước thải từ các nhà máy sản xuất dầu ô liu, thành phần nồng độ CA độc hại và khó xử lý hiện diện với nồng độ có thể đạt 106 mg/L [23]. Ngoài ra, CA là một trong những chất trung gian quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. CA được sử dụng rộng rãi trong sản xuất thuốc, thuốc trừ sâu, nhựa và nhựa cảm quang [24].

1.3. Phản ứng quang xúc tác

Các chất bán dẫn cấu trúc nano có tiềm năng to lớn cho việc xử lý ô nhiễm môi trường nhờ vào quá trình oxy hóa dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời hoặc ánh sáng UV [25]. Nhiều chất hữu cơ ô nhiễm thải ra từ các cơ sở sản xuất của ngành dệt, sản xuất rượu và dược phẩm làm ô nhiễm môi trường nước. Các chất thải hữu cơ ảnh hưởng trực tiếp đến đời sống thủy sinh của nhiều loài động thực vật và sức khỏe con người. Các hợp chất ô nhiễm trong nước thải thường rất khó bị phân hủy và loại bỏ [26]. Một số phương pháp truyền thống đã được đề xuất cho việc xử lý nước thải ô nhiễm các chất hữu cơ như: phương pháp sinh học, phương pháp kết tủa hóa học và phương pháp màng lọc. Tuy nhiên, các phương pháp đề xuất không phải lúc nào cũng mang lại hiệu quả và khả thi.

Phương pháp sinh học có ưu điểm là tiết kiệm chi phí, thân thiện với môi trường và hiệu quả cao nên thường được sử dụng để xử lý nước thải vì đáp ứng các tiêu chuẩn nước thải. Một số nghiên cứu cho thấy, việc nuôi cấy vi tảo có thể ứng dụng vào việc xử lý nước thải. Tuy nhiên, khi sử dụng vi tảo, nước thải cần được pha loãng nhiều lần trước khi xử lý sinh học là do vi tảo dễ bị nhiễm độc [27]. Nhược điểm khác của phương pháp sinh học là khả năng phân hủy thấp đối với các chất thải hữu cơ, đặc biệt là phẩm màu, khó kiểm soát quá trình phân hủy sinh học và khó khăn trong việc vận hành vì sự thay đổi về thành phần và lưu lượng của nước thải [28]. Mặt khác, phương pháp sinh học có chi phí đầu tư cao và chỉ có khả năng xử lý một số nước thải hữu cơ [29].

Kết tủa hóa học được sử dụng rộng rãi để loại bỏ các chất gây ô nhiễm từ các loại

nước thải khác nhau do có ưu điểm như tiêu thụ ít năng lượng, quy trình xử lý đơn giản, các hóa chất dễ tìm và loại bỏ hiệu quả hầu hết các chất hữu cơ ô nhiễm. Tuy nhiên, kết quả hóa học mang lại một số nhược điểm như: tiêu thụ nhiều vôi và chất oxy hóa; cần kiểm soát độ pH của nước thải; lượng bùn thải cao; hóa chất thừa gây ô nhiễm thứ cấp [30].

Màng lọc là phương pháp vật lý tiềm năng dùng để xử lý nước thải. Cơ chế phân tách phụ thuộc vào kích thước hạt, độ hòa tan, độ khuếch tán và điện tích. Ưu điểm của phương pháp là đơn giản, hiệu quả và nhanh chóng các chất ô nhiễm ở nồng độ cao. Tuy nhiên, hầu hết các màng thương mại không phân tách được các chất hữu cơ có trọng lượng phân tử thấp không tích điện. Ngoài ra, chi phí bảo trì và vận hành tương đối cao. Hơn nữa, tốc độ dòng chảy thấp do tắc nghẽn hoặc các vấn đề về tắc nghẽn được xem là hạn chế để xử lý chất ô nhiễm ở nồng độ cao [31].

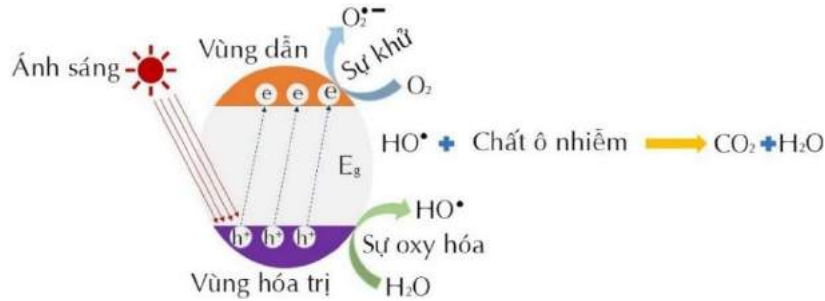
Xúc tác quang cho thấy là ứng cử viên tiềm năng để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ thay thế cho các phương pháp xử lý truyền thống [32]. Về cơ bản, phản ứng xúc tác quang dựa trên các phản ứng oxy hóa khử diễn ra trên bề mặt vật liệu bán dẫn. Xúc tác quang được xem là phương pháp hóa học xanh cho quá trình khoáng hóa hợp chất hữu cơ ô nhiễm tạo thành sản phẩm vô hại đối với con người và môi trường. Phản ứng xúc tác quang sử dụng O_2 từ không khí, diễn ra ở nhiệt độ và áp suất thường. Xúc tác quang được ứng dụng rộng rãi để xử lý nước thải có chứa các chất hữu cơ ô nhiễm. Hoạt tính của xúc tác quang phụ thuộc vào khả năng hình thành các cặp electron-lỗ trống để tham gia vào phản ứng oxy hóa-khử tạo thành các gốc tự do [1].

Chất xúc tác sử dụng cho phản ứng quang hóa cần đáp ứng được các yêu cầu sau: (i) có năng lượng vùng cấm nhỏ ($2,0 < E_g < 3,0$ eV) để thuận lợi cho việc hấp thụ năng lượng ánh sáng, (ii) có vùng hóa trị tương đối đủ dương để tạo ra nhiều gốc tự do (hydroxyl HO^\bullet và superoxide $OO^{\bullet-}$) và lỗ trống h^+ [33], (iii) có hệ thống đặc biệt cho việc phân tách và vận chuyển điện tích hiệu quả [34], (iv) có hoạt tính ổn định tốt [35].

1.3.1. Cơ chế phản ứng quang xúc tác

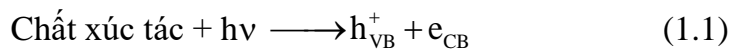
Về cơ bản, phản ứng quang xúc tác trên chất bán dẫn bao gồm ít nhất 5 giai đoạn chính: (i) chất bán dẫn hấp thụ ánh sáng, (ii) hình thành các cặp electron-lỗ trống, (iii) di chuyển và tái kết hợp của các cặp electron-lỗ trống, (iv) sự hấp phụ của chất phản ứng và sự giải hấp của các sản phẩm, (v) diễn ra phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt bán dẫn [36, 37]. Sự tiếp xúc của bề mặt xúc tác quang với năng lượng photon $h\nu$ lớn

hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm E_g dẫn đến sự di chuyển của các electron từ vùng hóa trị đến vùng dẫn, tạo thành cặp electron-lỗ trống tương ứng ở cả vùng hóa trị và vùng dẫn. Lỗ trống sinh ra ở vùng hóa trị oxy hóa chất ô nhiễm hoặc kết hợp với các phân tử nước tạo ra gốc tự do hydroxyl HO^\bullet . Trong vùng dẫn, các electron kích thích có khả năng khử mạnh O_2 hòa tan trong nước hoặc O_2 hấp phụ trên bề mặt của vật liệu xúc tác quang tạo thành gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$. Nguyên tắc hoạt động của xúc tác quang được minh họa ở Hình 1.1.



Hình 1.1. Cơ chế phân hủy chất ô nhiễm của xúc tác quang.

Trong trường hợp chất hữu cơ ô nhiễm, gốc tự do hydroxyl HO^\bullet phản ứng trên nhóm chức hữu cơ của chất ô nhiễm và chuyển hóa chất ô nhiễm độc hại thành các chất không độc hại. Trong quá trình phân hủy, năng lượng photon $h\nu$ là tác nhân kích thích, h_{VB}^+ là tác nhân khử và e_{CB} là năng lượng photon cần thiết để kích thích các electron. Sự oxy hóa chất hữu cơ ô nhiễm bởi gốc tự do hydroxyl HO^\bullet diễn ra trong xúc tác quang theo các phản ứng sau [38].



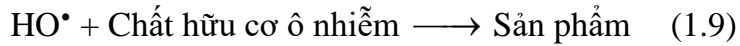
Sự tạo thành gốc tự do hydroxyl HO^\bullet



Sự tạo thành gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ và gốc tự do hydroperoxide HOO^\bullet bởi phản ứng với O_2



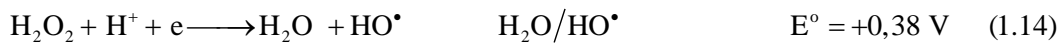
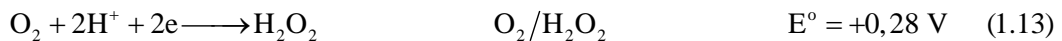
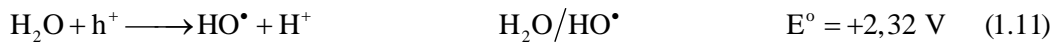
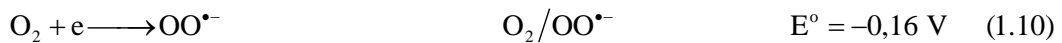
Sự phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm bởi gốc tự do hydroxyl HO^\bullet



Quá trình phân hủy tiếp theo được khơi mào bởi gốc tự do hydroxyl HO^\bullet , gốc tự do hydrosuperoxide HOO^\bullet và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$.

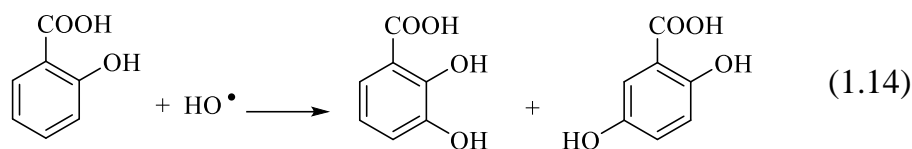
1.3.2. Các tác nhân oxy hóa trong phản ứng quang xúc tác

Khi chiếu xạ ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của chất xúc tác, electron từ vùng hóa trị bị kích thích di chuyển vùng dẫn để lại lỗ trống ở vùng hóa trị. Khi đó, các cặp electron/lỗ trống được hình thành có thể di chuyển lên bề mặt của xúc tác và tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử. Phản ứng quang xúc tác thường liên quan đến ba tác nhân oxy hóa chính là gốc tự do hydroxyl HO^\bullet , lỗ trống h^+ và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ [39]. Phản ứng tạo thành, chuyển hóa và thế oxy hóa của các tác nhân oxy diễn ra trong phản ứng phản ứng quang ở pH = 7 diễn ra như sau [40]



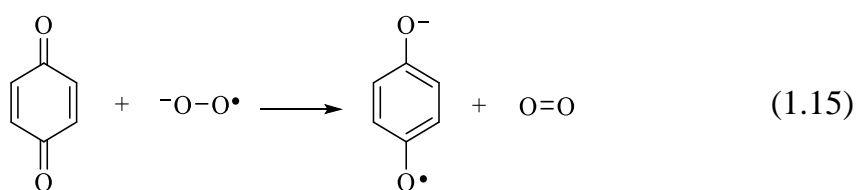
Trong số các tác nhân oxy hóa, gốc tự do hydroxyl HO^\bullet có khả năng phản ứng cao. Trong đó, các hằng số tốc độ phản ứng của gốc tự do hydroxyl HO^\bullet đối với các hợp chất khác nhau gần như đạt giới hạn khuếch tán của các chất phân hủy. Do đó, gốc tự do hydroxyl HO^\bullet thường được xem là tác nhân oxy hóa hiệu quả nhất trong phân hủy quang xúc tác [41]. Sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa sinh ra trong phản ứng quang có thể định tính thông qua sự hiện diện của các chất bắt tác nhân oxy hóa. Các nghiên cứu về động học của các phản ứng quang phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm cho thấy, gốc tự do hydroxyl HO^\bullet và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ đóng vai trò chủ yếu cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm. Việc định lượng gốc tự do hydroxyl HO^\bullet và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ hết sức khó khăn do khả năng phản ứng cao và thời gian tồn tại rất ngắn (10^{-10} s đối với HO^\bullet và 51 s đối với $\text{OO}^{\bullet-}$) [42]. Gốc tự do hydroxyl HO^\bullet có hoạt tính mạnh nhất với thế tiêu chuẩn rất cao $E_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 2,32 \text{ eV}$ ở pH = 7 [43]. Trong phản ứng quang phân hủy các hợp chất hữu cơ, gốc tự do hydroxyl HO^\bullet đóng vai trò quan trọng nhờ vào hoạt tính phản ứng cao và oxy hóa không chọn lọc với hằng số tốc độ trong khoảng 10^7 – 10^{10} M/s [44]. Salicylic acid (SA) được sử dụng rộng rãi để xác định gốc tự do hydroxyl HO^\bullet [45]. Về cơ bản, phương pháp định lượng dựa

trên phản ứng hydroxyl hóa SA để tạo ra 2,3-dihydroxybenzoic acid và 2,5-dihydroxybenzoic acid theo phản ứng (1.14).



Phản ứng giữa SA với gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$ diễn ra với tốc độ là 5×10^9 M/s và sản phẩm tạo thành có tính ổn định cao, thuận lợi cho quá trình chuẩn bị và xử lý mẫu [46]. Ngoài SA, terephthalic acid và coumarin cũng được sử dụng để định lượng gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$ trong dung dịch [47, 48]. Vấn đề với việc sử dụng coumarin là coumarin tự phân hủy dần dần trong dung dịch base và có bước sóng hấp thụ cực đại khoảng 277 nm [49, 50]. Mặt khác, terephthalic acid không bị oxy hóa bởi các gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$ mà bị oxy hóa bởi các lỗ trống h^+ với hiệu suất 8% ở pH < 4 [51, 52]. Một tác nhân khác cũng được sử dụng định lượng gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$ là methanol thông qua việc phân tích sản phẩm phản ứng formaldehyde. Tuy nhiên, methanol dễ bị oxy hóa bởi các lỗ trống h^+ ở nhiệt độ thấp cũng như ở nhiệt độ phòng [53].

So với gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$, hoạt tính gốc tự do superoxide $\text{OO}\cdot^-$ thấp hơn rất nhiều với thế tiêu chuẩn $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^\circ = -0,16$ eV ở pH = 7 [40, 43, 54]. Sự hiện diện của gốc tự do superoxide $\text{OO}\cdot^-$ thường được phát hiện với sự hiện diện của 1,4-benzoquinone (BQ) theo phản ứng (1.15) [39].



Phản ứng giữa BQ với $\text{OO}\cdot^-$ diễn ra khá nhanh và sự hiện diện của $\text{OO}\cdot^-$ trong phản ứng quang được xác định bởi sự giảm tốc độ phản ứng khi thêm BQ [55]. Sản phẩm thu được khi sử dụng tác nhân 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) không ổn định với thời gian tồn tại khoảng 0,5–1,3 min, dễ chuyển thành gốc tự do hydroxyl $\text{HO}\cdot$ [56]. Do đó, việc phát hiện gốc tự do superoxide $\text{OO}\cdot^-$ bằng DMPO không dễ thực hiện.

Ngoài ra, sự hiện diện của lỗ trống h^+ thường được nhận biết bằng potassium iodide (KI) theo phản ứng (1.16) [57].



Tác nhân silver nitrate cũng được sử dụng. Tuy nhiên, silver nitrate dễ bị phân hủy dưới ánh sáng và kém bền trong dung dịch [58]. Do vậy, silver nitrate không thích hợp cho việc nghiên cứu lỗ trống h^+ ở trong dung dịch. Tác nhân silver nitrate, tert-butyl alcohol và benzoquinone lần lượt được sử dụng để nhận biết sự hiện diện của lỗ trống h^+ , superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet} trên xúc tác TiO_2 -P25 cho phản ứng phân hủy methyl orange (MO). Mặt khác, sử dụng kỹ thuật cộng hưởng spin điện tử để xác nhận sự tạo thành của superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet} [39]. Ở một nghiên cứu khác của nhóm tác giả Liu đã sử dụng phổ cộng hưởng thuận từ điện tử để xác nhận sự tạo thành của các gốc tự do (superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet}) với tác nhân superoxide dismutase và butoxycarbonyl 5-methyl-1-pyrroline N-oxide. Mặt khác, các tác nhân như ethylene diaminetetraacetic acid, benzoquinone và isopropyl alcohol lần lượt đã được sử dụng để nhận biết sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa (lỗ trống h^+ , superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet}) trên xúc tác $ZnIn_2S_4$ [59]. Trong phản ứng phân hủy thuốc diệt cỏ ametryn trên xúc tác TiO_2 , sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa lỗ trống h^+ , superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet} được xác nhận bởi các tác nhân formic acid, benzoquinone và tert-butyl alcohol [60].

Trong luận án, KI, BQ và SA được sử dụng lần lượt cho việc nhận biết sự hiện diện và đánh giá vai trò của lỗ trống h^+ , superoxide $OO^{\bullet-}$ và hydroxyl HO^{\bullet} trên các xúc tác là do: (i) KI không ảnh hưởng đến pH của dung dịch phản ứng, dễ tan và bền ở dạng dung dịch ở nồng độ không quá đậm đặc; (ii) tốc độ phản ứng của BQ và SA với tâm hoạt động cao, sản phẩm tạo thành bền và có độ nhạy cao ở nồng độ thấp.

1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang của xúc tác phụ thuộc bởi sự hấp phụ chất ô nhiễm lên bề mặt chất xúc tác, tác nhân oxy hóa tạo thành trên bề mặt chất xúc tác và độ bền của xúc tác trong quá trình phản ứng.

1.3.3.1. Hàm lượng xúc tác

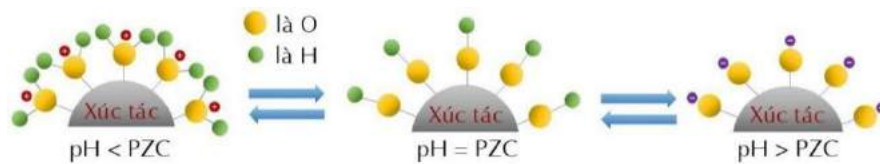
Sự phân hủy của chất ô nhiễm ảnh hưởng nhiều hàm lượng chất xúc tác. Thông thường, sự phân hủy tăng lên khi tăng hàm lượng chất xúc tác. Sự gia tăng hàm lượng chất xúc tác làm tăng số lượng các tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác, thuận lợi cho sự hình thành nhiều gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} tham gia vào phản ứng oxy hóa các chất ô nhiễm. Khi vượt quá hàm lượng tốt nhất cho sự phân hủy, dung dịch phản ứng trở nên đục và có sự kết tụ xúc tác diễn ra, gây cản trở cho sự chiếu xạ của ánh sáng. Do đó,

góp phần làm giảm hoạt tính quang của xúc tác [61].

1.3.3.2. Nồng độ O_2 hòa tan

Sự hiện diện của O_2 là điều cần thiết để nâng cao hiệu quả cho phản ứng quang phân hủy các chất ô nhiễm. O_2 hòa tan trong nước đóng vai trò như tác nhân bắt electron trong quá trình quang xúc tác và thúc đẩy quá trình tạo ra các gốc tự do hydroxyl HO^\bullet , hydroperoxide HOO^\bullet và superoxide $OO^{\bullet-}$ giúp oxy hóa hiệu quả chất ô nhiễm: các phản ứng (1.4)–(1.8). Ngoài ra, sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống được ngăn cản vì các electron ở vùng dẫn có thể bị giữ bởi các phân tử O_2 hòa tan. Do đó, việc tăng nồng độ O_2 giúp ổn định và tăng cường hoạt tính quang của xúc tác [62].

1.3.3.3. pH dung dịch



Hình 1.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến điện tích bề mặt xúc tác.

pH của dung dịch chất ô nhiễm cần xử lý ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang của xúc tác tổng hợp. Giá trị pH của dung dịch ảnh hưởng đến sự hấp phụ và phân ly của chất ô nhiễm, điện tích bề mặt của xúc tác quang và thế oxy hóa ở vùng hóa trị của xúc tác. Bề mặt chất xúc tác quang chủ yếu mang điện tích âm khi giá trị pH vượt quá điểm đẳng điện PZC của xúc tác quang. Ở giá trị pH nhỏ hơn giá trị PZC của xúc tác, các nhóm chức được proton hóa, do đó làm tăng điện tích dương trên bề mặt xúc tác. Sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến điện tích bề mặt của xúc tác được minh họa ở Hình 1.2. Khi bề mặt của xúc tác mang điện tích âm dễ dàng hấp phụ dạng cation của chất ô nhiễm và ngược lại [63]. Ngoài ra, khi tăng giá trị pH làm tăng tốc độ tạo thành các gốc tự do hydroxyl HO^\bullet [64]. Tuy nhiên, sự phân hủy của các chất ô nhiễm bị kìm hãm khi pH của dung dịch tăng quá cao do có sự cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt xúc tác giữa các ion hydroxyl OH^- với các phân tử chất ô nhiễm [65]. Ngược lại, sự hấp phụ của dạng cation của chất ô nhiễm trên bề mặt chất xúc tác quang giảm ở giá trị pH thấp là vì bề mặt của xúc tác mang điện tích dương không thuận lợi cho việc hấp phụ dạng cation của các chất ô nhiễm. Do đó, hoạt tính quang của xúc tác giảm trong dung dịch có pH thấp. Theo tác giả Madureira, giá trị pH cũng tác động đáng kể đến sự tạo thành gốc tự do hydroxyl HO^\bullet . Thông thường, hoạt tính phân hủy chất ô nhiễm giảm ở môi trường base mạnh $pH > 10,0$ và môi trường acid mạnh $pH < 2,0$ do không thuận

lợi cho sự tạo thành các gốc tự do hydroxyl HO[•]. Ngược lại, ở môi trường từ acid yếu đến trung tính thuận lợi cho sự tạo thành các gốc tự do hydroxyl HO[•], dẫn đến hoạt tính phân hủy chất ô nhiễm tăng [66]. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Pirilä, pH của dung dịch ngoài tác động đến điện tích bề mặt xúc tác, còn tác động đến cơ chế oxy hóa của xúc tác. Ở giá trị pH thấp, các lỗ trống h⁺ đóng vai trò tác nhân oxy hóa chính; tuy nhiên, các gốc tự do hydroxyl HO[•] sẽ trở thành tác nhân oxy hóa chủ yếu ở pH trung tính và base [67].

1.3.3.4. Cường độ ánh sáng

Xúc tác quang hấp thụ ánh sáng có năng lượng bằng hoặc cao hơn năng lượng vùng cấm để kích thích electron chuyển động từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tạo thành các electron ở vùng dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị. Đồng thời, sự tái kết hợp của cặp electron-lỗ trống cũng diễn ra làm mất hoạt tính của xúc tác quang. Do vậy, tốc độ phản ứng quang tăng khi tăng cường độ chiếu sáng. Ở cường độ ánh sáng thấp, tốc độ phản ứng quang tăng tuyến tính với việc tăng cường độ ánh sáng do sự phân tách electron-lỗ trống có sự cạnh tranh với sự tái tổ hợp, cản trở việc tạo ra các gốc tự do có hoạt tính oxy hóa mạnh. Ở cường độ ánh sáng cao, tốc độ phản ứng quang trở nên độc lập với cường độ ánh sáng. Khi cường độ ánh sáng tăng, sự tạo thành electron-lỗ trống chiếm ưu thế, dẫn đến hoạt tính quang tăng. Tuy nhiên, tổng số các tâm phản ứng không đổi khi tiếp tục tăng cường độ chiếu sáng [68].

1.4. Các hệ xúc tác quang

1.4.1. Xúc tác oxide kim loại

1.4.1.1. Xúc tác oxide kim loại chuyển tiếp

So với xúc tác TiO₂, ZnO là oxide kim loại được nghiên cứu nhiều thứ hai nhờ vào đặc tính quang xúc tác, giá thành rẻ và không độc hại. Vật liệu ZnO có năng lượng vùng cấm khoảng 2,8–3,4 eV tùy thuộc vào phương pháp tổng. Hiệu quả xúc tác của ZnO tốt hơn so với TiO₂ dưới ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên, nhược điểm của ZnO là bị ăn mòn và dễ dàng hòa tan trong môi trường acid [2].

WO₃ cũng được xem là vật liệu xúc tác quang để phân hủy các hợp chất hữu cơ. Ưu điểm nổi bật của WO₃ là có tính ổn định cao trong môi trường acid, không bị ăn mòn và có năng lượng vùng cấm thích hợp cho sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy. Năng lượng vùng cấm của WO₃ khoảng 2,6–2,7 eV và giá trị năng lượng vùng cấm của WO₃ giảm dần theo pha tồn tại của WO₃: đơn tà > trực thoi > tứ diện ≥ lập phương. Mặc dù

WO₃ hấp thu tốt ánh sáng nhìn thấy nhưng hoạt tính xúc tác quang thấp. Đây được xem là nhược điểm của WO₃ sử dụng làm chất xúc tác quang [3, 68].

Fe₂O₃ có hoạt tính quang xúc tác tốt dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy cũng ánh sáng vùng tử ngoại. Đây được xem là ưu điểm nổi bật của Fe₂O₃ so với các vật liệu TiO₂ và ZnO. Vật liệu Fe₂O₃ được sử dụng xử lý nước thải nhờ vào các đặc tính ưu việt như: có năng lượng vùng cấm thấp (2,2 eV), ổn định hóa học, rẻ tiền và không độc hại. Tuy nhiên, Fe₂O₃ cũng có những hạn chế nhất định như khả năng tái tổ hợp của electron-lỗ trống cao và tính dẫn điện kém [69].

1.4.1.2. Xúc tác TiO₂

Titanium dioxide là một oxide base của titan với công thức hóa học là TiO₂ và thường được gọi là titania. TiO₂ là một trong những hợp chất phong phú có trong vỏ Trái đất và không độc hại, được xem là một vật liệu có nhiều ứng dụng khác nhau như: xúc tác, mỹ phẩm, y tế và pin mặt trời. TiO₂ với cấu trúc nano là vật liệu bán dẫn có năng lượng vùng cấm thay đổi từ 2,8 đến 3,3 eV với các đặc tính có thể điều chỉnh được [70]. Trong các chất xúc tác quang tiềm năng, TiO₂ được xem là vật liệu điển hình cho nhiều ứng dụng trong xúc tác quang nhờ vào tính ổn định cao, không độc hại, chi phí hợp lý và thân thiện với môi trường [71].

Về mặt cấu trúc, TiO₂ là vật liệu có cùng thành phần nhưng cấu trúc tinh thể khác nhau và tồn tại ở cả dạng tinh thể, không tinh thể và vô định hình [72]. Trong tự nhiên, TiO₂ tồn tại chủ yếu ở ba dạng pha là anatase, brookite và rutile khác nhau về cách sắp xếp bát diện TiO₆. Tính ổn định của các pha TiO₂ phụ thuộc chủ yếu vào kích thước hạt. Pha rutile TiO₂ là dạng pha ổn định nhất về mặt nhiệt động học. Trong khi đó, brookite TiO₂ là dạng pha không ổn định, hiếm khi tìm thấy trong các khoáng vật và rất khó tổng hợp ở dạng tinh khiết [73]. Ở nhiệt độ khoảng 500–1100 °C, pha anatase và brookite chuyển hóa hoàn thành pha rutile [72]. Dựa trên sự sắp xếp khác nhau của các anion O²⁻ nối với các cation Ti⁴⁺, TiO₂ có hai cấu trúc: cấu trúc tứ phương (pha rutile và pha anatase) và cấu trúc trực thoi (pha brookite) [74].

Về hoạt tính quang, anatase (E_g = 3,20 eV) và rutile (E_g = 3,05 eV) TiO₂ thu hút sự quan tâm trong lĩnh vực quang xúc tác so với brookite (E_g = 3,11 eV). TiO₂ được sử dụng phổ biến nhất trong xúc tác quang là anatase và rutile TiO₂ là do khả năng hấp thụ quang tốt và chi phí thấp. Hoạt tính quang của anatase tốt hơn so với rutile dưới ánh sáng mặt trời, mặc dù năng lượng vùng cấm của anatase lớn hơn so với năng

lượng vùng cấm của rutile [75]. Hoạt tính xúc tác quang được tăng cường là do sự hiện diện của gốc tự do hydroxyl HO^\bullet trên bề mặt xúc tác cũng như diện tích bề mặt riêng lớn. Các gốc tự do hydroxyl HO^\bullet rất quan trọng trong vai trò ngăn chặn sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng lớn tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp thụ của chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác, đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng quang xúc tác. Nghiên cứu của nhóm tác giả Cheng chỉ ra rằng, diện tích bề mặt riêng là nhân tố quan trọng trong phản ứng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 [76].

Bên cạnh các ưu điểm nổi bật như không độc hại, độ bền cao và hoạt tính quang tốt, xúc tác TiO_2 có những nhược điểm trong việc xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm: (i) sự tái kết hợp giữa electron với lỗ trống trên bề mặt xúc tác làm giảm hiệu quả của phản ứng quang [77], (ii) ái lực kém của TiO_2 đối với chất hữu cơ ô nhiễm kỵ nước [78], (iii) trong quá trình phân hủy, các hạt nano TiO_2 dễ bị kết tụ do sự không ổn định của hạt ở kích thước nano, làm cản trở các tâm hoạt động tiếp nhận bức xạ ánh sáng [79], (iv) sự tán xạ tốt của các hạt TiO_2 được xem là nguyên nhân dẫn đến làm giảm hoạt tính quang. Trong phản ứng quang, hàm lượng TiO_2 và bước sóng ánh sáng thích hợp được xem là yếu tố rất quan trọng để tăng hoạt tính quang xúc tác, (v) các hạt TiO_2 phân tán tốt dưới dạng huyền phù gây khó khăn cho quá trình thu hồi xúc tác sau khi sử dụng, (vi) năng lượng vùng cấm không thuận lợi cho sự hấp thụ ánh sáng khả kiến [80]. Để khắc phục các hạn chế của xúc tác TiO_2 có nhiều giải pháp được đề xuất: (i) thay đổi kích thước hạt TiO_2 , tăng diện tích bề mặt riêng nhằm tăng sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ, (ii) sử dụng các chất mang thích hợp có khả năng phân tán các hạt nano TiO_2 giúp việc tái sinh xúc tác hiệu quả, (iii) biến tính để tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác.

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, pha hỗn hợp anatase/rutile có hoạt tính quang tốt hơn so với pha anatase thuần pha. Kết quả thu được có thể được giải thích là do: (i) có sự thu hẹp năng lượng vùng cấm là do sự hiện diện của các khuyết tật liên quan đến nguyên tử O. Một số liên kết Ti-O của anatase hoặc rutile bị đứt và các liên kết Ti-O mới được hình thành. Các khuyết tật trên nguyên tử O được tạo ra ở bề mặt phân cách, tăng cường sự di chuyển của các hạt mang điện làm cản trở sự tái tổ hợp của electron với lỗ trống [81]; (ii) cấu trúc mao quản trung bình được giữ nguyên trong pha hỗn hợp làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ

xốp lớn cung cấp nhiều tâm hoạt động hơn để hấp phụ dễ dàng các chất ô nhiễm và tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của các chất ô nhiễm vào bên trong lỗ xốp. Sự hiện diện của mao quản trung bình cũng tạo thuận lợi cho sự khuếch tán nhanh chóng và thúc đẩy hơn nữa sự vận chuyển điện tích đến bề mặt và cải thiện tốc độ phân tách electron với lỗ trống [82]; (iii) hiệu ứng kết hợp giữa anatase và rutile là một lý do khác giúp cải thiện hoạt tính quang của xúc tác với pha hỗn hợp anatase/rutile. Khi có sự kết hợp giữa pha anatase với pha rutile, vùng cấm kết hợp được hình thành tạo ra sự phân tách điện tích hiệu quả [83]. Theo kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Su, hiệu ứng kết hợp giữa rutile với anatase tăng cường đáng kể hoạt tính quang của xúc tác so với pha anatase và rutile thuần túy cho phản ứng phân hủy methylene blue. Hiệu ứng kết hợp anatase-rutile đạt hiệu quả với sự hiện diện của anatase trong khoảng từ 40 đến 80% trong thành phần xúc tác anatase-rutile. Xúc tác anatase-rutile có hoạt tính tốt nhất được tìm thấy với 60% anatase-40% rutile có hằng số tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 50% so với xúc tác với pha anatase thuần nhất [84].

1.4.1.3. Xúc tác TiO_2 biến tính

Xúc tác TiO_2 chỉ có hoạt tính quang tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại. Phương pháp hiệu quả điều chỉnh tính chất của TiO_2 là biến tính [85]. Việc biến tính xúc tác TiO_2 có thể đạt được bằng cách thay thế cation Ti^{4+} hoặc anion O^{2-} trong thành phần của TiO_2 . Pha tạp cation thường sử dụng là các kim loại, trong khi đó pha tạp anion là các phi kim loại. Việc biến tính ảnh hưởng đến cấu trúc và năng lượng vùng dẫn. Bán kính nguyên tử pha tạp không được khác nhiều so với cation Ti^{4+} hoặc anion O^{2-} để ngăn chặn sự thay đổi mạng tinh thể, tạo ra các khuyết tật mới có thể giảm hiệu quả xúc tác [86].

Các nguyên tố phi kim có năng lượng ion hóa cao và độ âm điện lớn như nitơ N, carbon C, lưu huỳnh S, halogen (flo F, clo Cl và iot I) được xem là pha tạp anion hiệu quả thu hẹp năng lượng vùng cấm của xúc tác. Trong số các nguyên tố phi kim nghiên cứu biến tính cho xúc tác TiO_2 , nguyên tố N là một trong những chất pha tạp hiệu quả nhất cho chất xúc tác quang TiO_2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nhiều nhóm tác giả đã nghiên cứu thành công việc biến tính TiO_2 bằng nguyên tố N để tăng cường hoạt tính quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Theo kết quả thực nghiệm cho thấy, sự hiện diện của N khoảng 1% trên xúc tác TiO_2 sẽ cho hoạt tính quang tốt [87]. Ngoài nguyên tố N, pha tạp carbon C cũng được xem là ứng viên tiềm năng cho việc biến tính TiO_2

[88]. Kết quả nghiên cứu từ nhóm tác giả Khan cho thấy, có ba loại carbon có thể ảnh hưởng đến hoạt động quang xúc tác: nguyên tố C, liên kết C-O của gốc carbonate và C thay thế cho O trong liên kết Ti-O [89]. Pha tạp lưu huỳnh S trong cấu trúc TiO₂ cũng cho thấy hiệu quả trong việc thu hẹp năng lượng vùng cấm của xúc tác. Tuy nhiên, bán kính ion lớn làm cho việc biến tính S vào tinh thể TiO₂ trở nên khó khăn [90]. Do đó, các vấn đề quan trọng là phải tìm ra một quy trình dễ dàng, chi phí thấp và ổn định để tổng hợp TiO₂ pha tạp S. Pha tạp S tăng cường diện tích bề mặt, làm giảm kích thước hạt tinh thể, tăng cường độ bền nhiệt và cải thiện hiệu suất quang xúc tác [91]. Nhóm tác giả Ramacharyulu, tổng hợp thành công xúc tác TiO₂ pha tạp S bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp. Xúc tác tổng hợp có hoạt tính quang tốt cho việc xử lý các độc chất dưới ánh sáng mặt trời [92]. Xúc tác TiO₂ pha tạp S thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời do sự hiện diện của S⁴⁺/S⁶⁺. Ngoài ra, sự hiện diện của S⁶⁺ có thể trì hoãn sự chuyển pha từ anatase thành rutile, thúc đẩy hoạt tính xúc tác và ngăn chặn tái tổ hợp electron-lỗ trống [93]. Sự hiện diện của pha tạp halogen trong tinh thể TiO₂ cũng góp phần tăng cường sự hấp thụ ánh sáng và giảm sự tái kết hợp electron-lỗ trống [94]. Sự hình thành florit trên bề mặt xúc tác TiO₂ tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng UV-Vis và thay đổi dễ dàng năng lượng vùng cấm thông qua việc thay đổi tỷ lệ mol F : Ti [94, 95].

So với pha tạp anion, sự thay thế của các cation kim loại làm dịch chuyển năng lượng vùng cấm về vùng ánh sáng nhìn thấy. Kim loại bạc Ag là pha tạp quan trọng thu hẹp năng lượng vùng cấm của xúc tác TiO₂. Tác giả Zhang cùng các cộng sự đã tổng hợp thành công TiO₂ pha tạp Ag thông qua sự kết hợp của phương pháp quay điện kết hợp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy, pha tạp Ag đóng vai trò quan trọng tăng cường hoạt tính quang xúc tác của TiO₂. Sự chuyển điện tử đến các tâm Ag làm giảm tốc độ tái kết hợp của electron-lỗ trống. Tuy nhiên, sự hiện diện nhiều của pha tạp Ag cũng làm giảm hoạt tính của TiO₂ do pha tạp Ag che các tâm hoạt động trên bề mặt TiO₂ [96]. Đồng Cu là kim loại chuyển tiếp được xem là pha tạp hiệu quả cho TiO₂ để tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Tác giả Sajjad cùng các cộng sự đã tổng hợp thành công TiO₂ pha tạp Cu bằng phương pháp sol-gel. Kết quả thu được cho thấy, các mẫu TiO₂ pha tạp Cu có hoạt tính quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy vượt trội so với TiO₂ không pha tạp và P25. Các tâm Cu⁺/Cu²⁺ làm giảm năng lượng vùng cấm

cũng như phân tách electron hiệu quả do sự hình thành liên kết Ti-O-Cu trên bề mặt xúc tác [97]. Sự hiện diện khoảng 1% khối lượng Cu trên xúc tác biến tính cho hoạt tính quang tốt nhất [98]. Kim loại pha tạp thiếc Sn giúp cải thiện hiệu suất quang xúc tác của TiO₂. Tác giả Oropeza cùng các cộng sự khảo sát ảnh hưởng của pha tạp Sn đến quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile, cũng như hoạt tính quang xúc tác. Kết quả thu được cho thấy, TiO₂ pha tạp Sn có hoạt tính quang xúc tác vùng ánh sáng nhìn thấy tốt hơn so với xúc tác TiO₂ và cao hơn TiO₂ pha tạp N. Nguyên nhân là do sự thu hẹp của năng lượng vùng cấm và các tâm Sn⁴⁺ trên bề mặt xúc tác hoạt động như các tâm bẫy các lỗ trống [99].

1.4.2. Xúc tác titanate

1.4.2.1. Xúc tác perovskite

So với xúc tác TiO₂, xúc tác perovskite ABX₃ có những ưu điểm nổi bật: (i) có thể thích hợp cho nhiều phản ứng quang khác nhau, (ii) các tâm cation của A và B có thể thay đổi trong mạng tinh thể để thu được các đặc tính quang hóa mong muốn, (iii) hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến [4]. Theo định nghĩa, perovskite ABX₃ là vật liệu có cùng cấu trúc tinh thể tương tự như CaTiO₃, BaTiO₃, CaSiO₃ hoặc SrTiO₃ [100]. Về cơ bản, perovskite là hỗn hợp của hai oxide kim loại có công thức chung ABX₃, trong đó cation A là cation của kim loại đất hiếm, kiềm, hoặc kiềm thổ; cation B là cation của kim loại chuyển tiếp; anion X là ion của oxide hoặc halide. Perovskite lý tưởng có cấu trúc tinh thể lập phương, cation A có 12 liên kết phối trí với anion X chiếm vị trí tại các đỉnh của hình lập phương, cation B có 6 liên kết phối trí với anion X chiếm vị trí mặt tâm của bát diện, X chiếm vị trí tại các mặt của hình lập phương và cation A có bán kính lớn hơn cation B. Trong cấu trúc perovskite ABX₃ lý tưởng, khoảng cách liên kết B-X là $a/2$, khoảng cách của A-X là $a/\sqrt{2}$ và mối liên hệ giữa bán kính của các ion là $r_A + r_X = \sqrt{2} \times (r_B + r_X)$ [101]. Tính ổn định của perovskite được thể hiện thông qua hệ số dung sai Goldschmidt $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \times (r_B + r_X)}$. Đối với cấu trúc perovskite, hệ số dung sai Goldschmidt nằm trong khoảng từ 0,76 đến 1,13 [102].

Vật liệu họ perovskite được xem là vật liệu mới quan trọng nhờ vào các đặc tính lý hóa cũng như tính ổn định nhiệt, tính linh động electron và đặc tính oxy hóa khử [101, 103] và các ứng dụng rộng rãi trong xúc tác, tách nước, pin mặt trời, thiết bị quang học và chất siêu dẫn [104, 105]. Việc nghiên cứu sử dụng perovskite và họ

perovskite như chất bán dẫn cho xúc tác quang còn hạn chế. Các vật liệu perovskite được xem là thể hệ xúc tác quang thứ ba với cấu trúc ổn định và năng lượng vùng cấm thích hợp cho phản ứng quang [106].

CoTiO₃ (CTO) là perovskite titanate được nhận định là có hoạt tính xúc tác quang tốt với năng lượng vùng cấm khoảng 2,50 eV hấp thụ tốt ánh sáng mặt trời [107]. Ngoài ra, tính ổn định và chống ăn mòn tốt giúp CTO trở thành vật liệu thích hợp cho các ứng dụng quang xúc tác [4]. Xúc tác CTO có hoạt tính quang tốt cho phản ứng phân hủy Rhodamine B dưới sự khơi mào của tác nhân peroxymonosulfate HSO₅⁻. Xúc tác CTO tổng hợp có năng lượng vùng cấm 2,53 eV, có hoạt tính quang tốt trong vùng pH rộng (3,0; 5,0 và 7,0) và độ chuyển hóa đạt 93% sau 20 min phản ứng. Sau 3 lần tái sử dụng, hoạt tính xúc tác vẫn ổn định với độ chuyển hóa Rhodamine B hầu như không thay đổi so với lúc ban đầu [108]. Sự khác nhau về hình dạng cũng tác động đáng kể đến hoạt tính quang được tìm thấy trên xúc tác CTO dạng hạt và dạng sợi. Hoạt tính quang cho sự phân hủy methylene blue trên CTO dạng sợi cao gấp 1,5 lần so với CTO dạng hạt. Sau 3 h phản ứng, độ chuyển hóa methylene blue trên CTO dạng sợi và dạng hạt lần lượt là 95 và 65%. Mặc dù CTO dạng hạt có năng lượng vùng cấm thuận lợi hơn cho việc hấp thụ ánh sáng so với CTO dạng sợi (2,05 so với 2,25 eV), nhưng diện tích bề mặt riêng của CTO dạng hạt lại thấp hơn. Đây được xem là nguyên nhân tác động đến sự khác nhau về hoạt tính của xúc tác CTO [109]. Xúc tác CTO được tổng hợp thành công cho phản ứng phân hủy rhodamine B và tetracycline bởi nhóm tác giả Morín. Xúc tác CTO thu được có năng lượng vùng cấm là 2,60 eV thích hợp cho sự hấp thụ ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng thấp với giá trị là 15 m²/g [110].

1.4.2.2. Xúc tác pseudobrookite

Một loại titanate liên quan đến họ perovskite có tên là pseudobrookite A₂BO₅. Trong cấu trúc của pseudobrookite có hai đơn vị cơ sở bát diện AO₆ và BO₆. Al₂TiO₅ và Fe₂TiO₅ được xem là hai chất bán dẫn điển hình cho pseudobrookite sử dụng cho phản ứng quang [111].

Dựa trên các đặc tính hóa lý của Al₂TiO₅ (ATO) như hệ số giãn nở nhiệt thấp, điểm nóng chảy cao, chịu ăn mòn và chống sốc nhiệt, vật liệu ATO có thể xem là một ứng cử viên tiềm năng sử dụng làm chất hỗ trợ cho việc lọc khí thải ở nhiệt độ cao và chất nền xúc tác cho chuyển hóa trong động cơ xe [112]. Ngoài ra, ATO được ứng

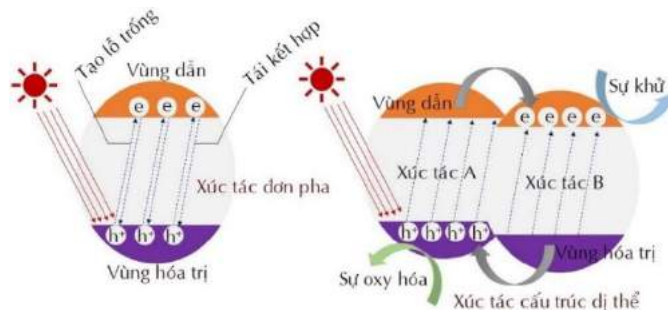
dụng làm các bộ lọc dạng hạt cho động cơ diesel thế hệ thứ ba [113]. Cho đến nay, chưa có nhiều nghiên cứu về sử dụng vật liệu ATO như chất bán dẫn cho phản ứng quang. Năm 2017, nhóm tác giả Bakhshandeh nghiên cứu hoạt tính quang của xúc tác ATO cho phản ứng phân hủy methylene blue [114]. Xúc tác ATO tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ nung 900 °C. Mẫu xúc tác thu được ở thời gian nung 2 h có hoạt tính gấp đôi so với mẫu được nung trong thời gian 15 h. Sau 120 min phản ứng, độ chuyển hóa đạt 56,3% và sau 3 lần tái sử dụng hoạt tính giảm khoảng 59,2% [114]. Xúc tác ATO tổng hợp có năng lượng vùng cấm là 2,88 eV và diện tích bề mặt riêng là 21,1 m²/g [115]. Tiếp theo, nhóm tác giả Bakhshandeh khảo sát động học theo mô hình Langmuir-Hinshelwood cho phản ứng phân hủy methylene dưới sự chiếu sáng của tia UV vào năm 2020 [114]. Việc biến tính N vào thành phần của xúc tác ATO, tăng cường độ bền của xúc tác: sau 5 lần tái sử dụng hoạt tính xúc tác giảm 14,6%; hoạt tính xúc tác tăng 1,4 lần (độ chuyển hóa 38,9% so với 55,9%); khả năng hấp thụ ánh sáng được tăng cường với sự giảm giá trị năng lượng vùng cấm từ 2,88 xuống 2,73 eV [115].

Vật liệu pseudobrookite Fe₂TiO₅ (FTO) là một trong những chất bán dẫn mới trong lĩnh vực xúc tác quang. Vật liệu FTO cho thấy là chất xúc tác quang tiềm năng nhờ vào thành phần của FTO được cấu tạo bởi các nguyên tố có nhiều trong tự nhiên, năng lượng vùng cấm tương đối nhỏ (2,10 eV) và độ tính thấp [116, 117]. Với những đặc điểm vốn có, vật liệu FTO cải thiện khả năng dẫn điện, khuếch tán điện tích, động học phản ứng bề mặt và độ ổn định trong phạm vi pH rộng [116, 118]. Xúc tác FTO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel dùng cho phản ứng phân hủy methylene blue. Hoạt tính quang của xúc tác FTO tổng hợp phụ thuộc nhiều vào pH đầu của dung dịch và pH = 11 là môi trường tốt nhất cho sự phân hủy methylene blue. Sau 4 h tiến hành phản ứng, độ chuyển hóa đạt 97%. Xúc tác FTO tổng hợp có năng lượng vùng cấm thấp (2,16 eV) và diện tích bề mặt riêng thấp (11,8 m²/g) [117]. Sự hiện diện chủ yếu của gốc tự do hydroxyl HO[•] và superoxide OO^{•-} được tìm thấy trong phản ứng phân hủy metronidazole trên xúc tác FTO. Xúc tác FTO tổng hợp có năng lượng vùng cấm là 2,10 eV; loại bỏ hoàn toàn metronidazole sau 120 min phản ứng; có hoạt tính ổn định sau 4 vòng tái sử dụng [119].

1.4.3. Xúc tác dị cấu trúc titanate/TiO₂

Sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống có ảnh hưởng tiêu cực trong quá trình

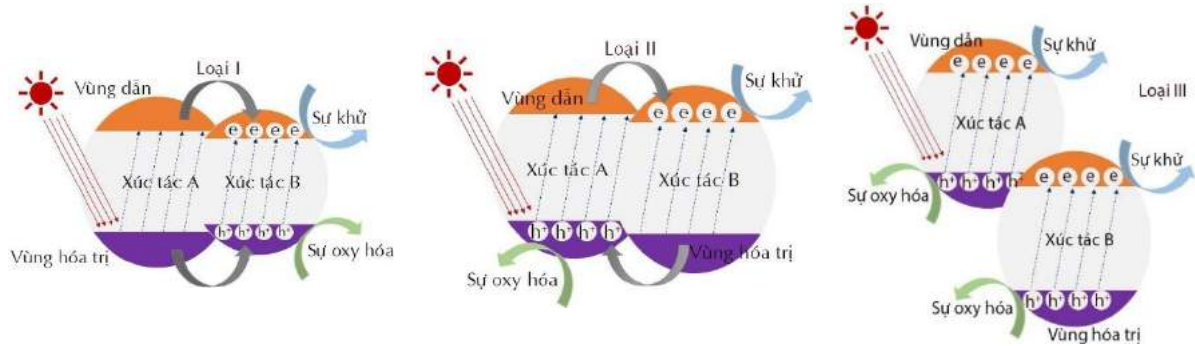
quang xúc tác. Trong phản ứng quang xúc tác, các cặp electron-lỗ trống tạo thành di chuyển đến bề mặt xúc tác để thực hiện phản ứng oxy hóa khử. Sự tái kết hợp các electron-lỗ trống diễn ra nhanh chóng trong vài nano giây, làm giảm hoạt tính của xúc tác. Do đó, việc phân tách các cặp electron-lỗ trống trên bề mặt của xúc tác là công việc rất khó thực hiện. Mặc dù, việc ngăn chặn sự tái kết hợp electron-lỗ trống là một nhiệm vụ rất khó khăn, nhưng có thể được thực hiện thông qua việc thiết kế xúc tác [36, 37]. Trong đó, xúc tác dị cấu trúc được xem là giải pháp hứa hẹn nhất cho xúc tác quang vì tính khả thi và hiệu quả đối với sự phân tách không gian của các cặp electron-lỗ trống [5]. Sự tái kết hợp của electron-lỗ trống trên xúc tác đơn pha và sự phân tách electron-lỗ trống trên xúc tác dị cấu trúc được minh họa ở Hình 1.3.



Hình 1.3. Sự phân tách electron-lỗ trống trên xúc tác đơn pha và xúc tác dị cấu trúc.

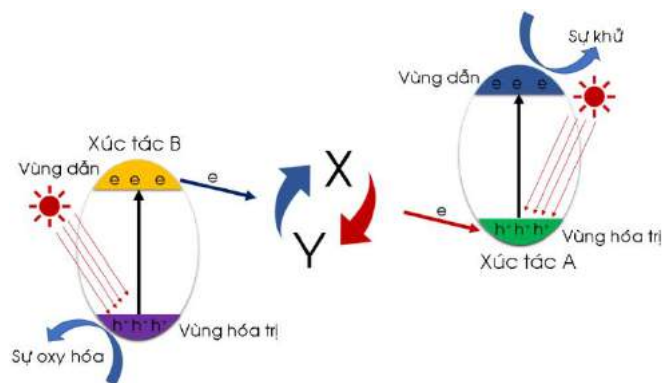
Thông thường, có ba loại xúc tác dị cấu trúc: loại I có năng lượng vùng cấm dạng phân lớp, loại II có năng lượng vùng cấm dạng so le và loại III có năng lượng vùng cấm dạng đứt quãng. Cấu tạo của các loại xúc tác dị cấu trúc được mô tả ở Hình 1.4. Đối với xúc tác dị cấu trúc loại I, năng lượng vùng dẫn của xúc tác A cao hơn so với xúc tác B và vùng hóa trị của xúc tác A thấp hơn so với xúc tác B. Do đó, dưới sự chiếu xạ của ánh sáng, các electron và lỗ trống sẽ tập trung lần lượt ở vùng dẫn và vùng hóa trị của xúc tác B. Vì cả electron và lỗ trống đều tập trung trên cùng một xúc tác, các cặp electron-lỗ trống không thể phân tách một cách hiệu quả. Ngoài ra, sự oxy hóa khử diễn ra trên xúc tác B có thể oxy hóa khử thấp, do đó làm giảm đáng kể khả năng oxy hóa khử của xúc tác dị cấu trúc [120]. Đối với xúc tác dị cấu trúc loại II, năng lượng vùng dẫn và vùng hóa trị của xúc tác A cao hơn so với xúc tác B. Các electron quang sinh sẽ chuyển đến xúc tác B, còn các lỗ trống quang sinh sẽ di chuyển đến xúc tác A dưới sự chiếu xạ của ánh sáng. Sự oxy hóa diễn ra trên xúc tác A, trong khi đó trên xúc tác B diễn ra sự khử [121, 122]. Về cấu trúc, xúc tác dị cấu trúc loại III có cấu trúc tương tự như xúc tác dị cấu trúc loại II. Điểm khác nhau cơ bản là sự chênh lệch giá trị năng lượng giữa vùng dẫn với vùng hóa trị của xúc tác dị cấu trúc loại II

lớn hơn so với loại III. Sự di chuyển và phân tách electron-lỗ trống giữa xúc tác A và B không thể xảy ra đối với xúc tác dị cấu trúc loại III. Do đó, xúc tác dị cấu trúc loại III không thích hợp để tăng cường cho việc phân tách electron-lỗ trống [123]. Có thể thấy, xúc tác dị cấu trúc loại II là mô hình hiệu quả nhất được cho việc cải thiện hoạt tính quang của xúc tác nhờ vào cấu trúc thích hợp cho sự phân tách hiệu quả electron-lỗ trống.



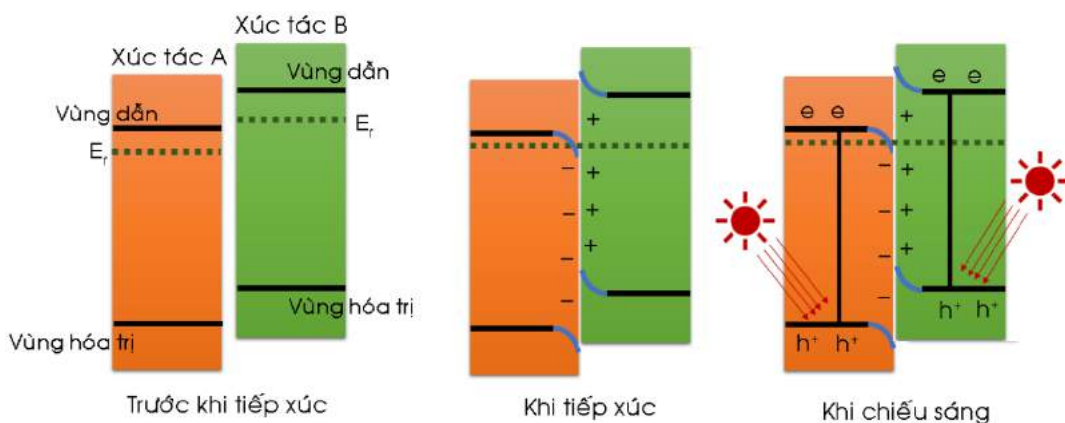
Hình 1.4. Cấu trúc của các loại xúc tác dị cấu trúc thường gặp.

Ngoài xúc tác dị cấu trúc loại I, II và II, còn có xúc tác dị cấu trúc loại Z và S. Xúc tác dị cấu trúc loại Z cấu tạo gồm xúc tác A và B có năng lượng vùng cấm so le nhau. Trong đó, các lỗ trống được tạo ở vùng dẫn của xúc tác B phản ứng với các chất cho electron X, tạo ra các chất nhận electron tương ứng Y. Trong khi đó, các electron được tạo ra ở vùng hóa trị của xúc tác A phản ứng với Y để tạo ra X. Sau đó, các electron được tạo ra ở vùng dẫn của xúc tác B và các lỗ trống ở vùng hóa trị của xúc tác A lần lượt tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử (Hình 1.5). Vì vậy, xúc tác dị cấu trúc loại Z có khả năng oxy hóa-khử mạnh và các vị trí phản ứng oxy hóa-khử được phân tách tốt về mặt không gian. Tuy nhiên, xúc tác dị cấu trúc loại Z có những hạn chế nhất định trong quang xúc tác như: sự phân tách electron với lỗ trống chỉ diễn ra tốt ở trạng thái dung dịch, dễ tạo thành sản phẩm phụ, che chắn ánh sáng tốt và nhạy với pH [124].



Hình 1.5. Cấu trúc của xúc tác dị cấu trúc loại Z.

Xúc tác dị cấu trúc loại S bao gồm xúc tác oxy hóa A và xúc tác khử B với các cấu trúc năng lượng so le, tương tự như xúc tác dị cấu trúc loại II nhưng khác nhau ở quá trình di chuyển điện tích. Trong xúc tác dị cấu trúc loại II, các electron và lỗ trống được tạo ra tương ứng ở vùng dẫn của xúc tác oxy hóa và vùng hóa trị của xúc tác khử, dẫn đến quá trình oxy hóa-khử yếu. Trong xúc tác dị cấu trúc loại S, các electron và lỗ trống tạo thành tương ứng ở vùng dẫn của xúc tác khử và vùng hóa trị của xúc tác oxy hóa, tạo thành thể oxy hóa-khử mạnh. Sự chuyển điện tích của xúc tác dị cấu trúc loại S được minh họa ở Hình 1.6. Xúc tác khử B có năng lượng vùng dẫn và hóa trị cao hơn xúc tác oxy hóa A. Khi xúc tác A và B tiếp xúc gần nhau, các electron trên xúc tác khử B sẽ tự khuếch tán sang xúc tác oxy hóa A, tạo ra lớp điện kép giữa 2 xúc tác. Xúc tác A tích điện âm và xúc tác B tích điện dương. Đồng thời, một điện trường bên trong hướng từ xúc tác B về xúc tác A được hình thành, làm tăng tốc độ chuyển các electron từ xúc tác A sang xúc tác B. Khi 2 xúc tác tiếp xúc với nhau, năng lượng Fermi (E_f) của A và B sẽ được điều chỉnh ở cùng một mức, dẫn đến sự dịch chuyển lên và xuống ở mức Fermi của 2 xúc tác. Các electron được tạo ra ở vùng dẫn của xúc tác A và các lỗ trống ở vùng hóa trị của xúc tác B có xu hướng kết hợp lại tại giao diện dưới lực hút giữa các lỗ trống và electron. Nhược điểm chính của xúc tác dị cấu trúc loại S là phạm vi ứng dụng chủ yếu ở dạng bột; xúc tác A và B phải là chất bán dẫn loại n và có sự khác biệt rõ ràng về mức Fermi [125].

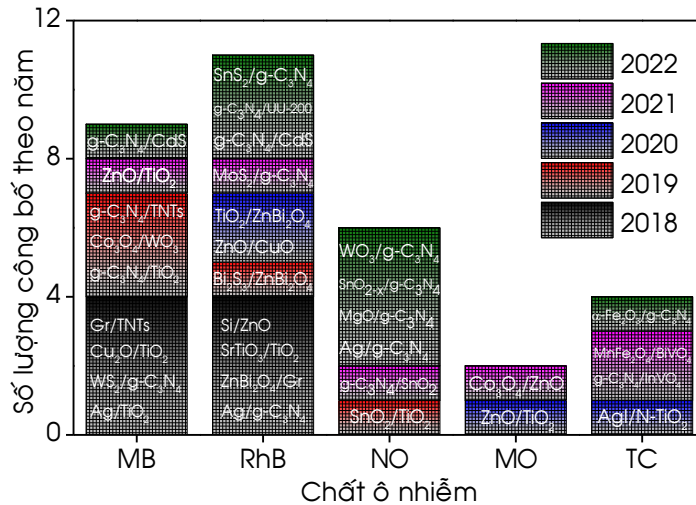


Hình 1.6. Cấu trúc của xúc tác dị cấu trúc loại S.

Xúc tác Al_2TiO_5 (ATO) với năng lượng vùng hóa trị (+2,50 eV) và vùng dẫn (-0,22 eV) thích hợp cho sự di chuyển của các electron và cải thiện sự phân tách electron-lỗ trống khi kết hợp với xúc tác CdSe. Tác nhân oxy hóa chính tạo thành cho quá trình phân hủy methylene blue trên xúc tác CdSe/ATO là lỗ trống và gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\cdot-}$ [126]. Xúc tác dị cấu trúc FTO/Ti ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$) được tổng hợp cho

phản ứng phân hủy rhodamine B. Xúc tác FTO/Ti thu được có cấu trúc dị thể loại II với kích thước nhỏ khoảng 10 nm và diện tích bề mặt cao, khoảng 220 m²/g. Hoạt tính xúc tác quang gấp khoảng 3 lần xúc tác P25 (TiO₂ thương mại) [127]. Sợi nano CoTiO₃/TiO₂ (CTO/Ti) được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa cho phản ứng phân hủy rhodamine 6G. Sợi nano CTO/Ti có hoạt tính quang tốt hơn so với sợi nano TiO₂ tinh khiết. Sau 6 h phản ứng, độ chuyển hóa trên xúc tác CTO/Ti đạt 56%, gấp khoảng 6 lần so với TiO₂ tinh khiết [128].

Ngoài ra, trong những năm gần đây cũng có nhiều nghiên cứu trong nước về xúc tác dị cấu trúc. Một số kết quả nghiên cứu được tóm tắt ở Hình 1.7. Các nghiên cứu sử dụng các xúc tác dị cấu trúc cho việc xử lý các chất ô nhiễm trong không khí: nitric oxide và nước thải: methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), methyl orange (MO) và tetracycline (TC).



Hình 1.7. Các công bố của các tác giả trong nước về xúc tác dị cấu trúc.

1.5. Phương pháp tổng hợp xúc tác

Việc tổng hợp xúc tác quy mô lớn, chi phí thấp và hiệu suất cao là những yêu cầu đặt ra cho các phương pháp tổng hợp. Mỗi phương pháp tổng hợp đều có ưu điểm và hạn chế riêng cho việc tổng hợp xúc tác. Về cơ bản, có hai kỹ thuật thường được sử dụng cho việc tổng hợp vật liệu nano là kỹ thuật top-down và kỹ thuật bottom-up [129]. Ưu điểm chính của kỹ thuật top-down là xúc tác tổng hợp có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, chi phí sản xuất cao, khó kiểm soát kích thước hạt và không thích hợp cho sản xuất với quy mô lớn là hạn chế chủ yếu của kỹ thuật top-down [130, 131]. Trong khi đó, kỹ thuật bottom-up xuất phát từ các tiền chất tạo thành các vật liệu có cấu trúc lớn hơn. Ưu điểm của kỹ thuật bottom-down là chi phí thấp và vật liệu đồng nhất. Trên thực tế, kỹ thuật bottom-down được sử dụng phổ biến hơn so với kỹ thuật top-down.

Cách tiếp cận bottom-down được chia ra làm ba lĩnh vực tiếp cận là vật lý, hóa học và sinh học [132]. Những hạn chế của các phương pháp tổng hợp vật lý và sinh học liên quan đến hóa chất độc hại, điều kiện tiến hành phức tạp và hiệu suất thấp. Tổng hợp hóa học phổ biến trong việc tổng hợp vật liệu bao gồm phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt và phương pháp kết tủa với các ưu điểm: (i) kiểm soát được cấu trúc pha, (ii) kiểm soát kích thước, hình thái và tính đồng nhất, (iii) sản xuất vật liệu nano với quy mô lớn, độ tinh khiết cao, (iv) thời gian phản ứng ngắn [123].

1.5.1. Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel được sử dụng rộng rãi để tổng hợp xúc tác. Quá trình sol-gel bao gồm 5 giai đoạn: (i) thủy phân, (ii) ngưng tụ, (iii) già hóa, (iv) làm khô, (v) phân hủy nhiệt [133]. Ở giai đoạn 1, diễn ra quá trình thủy phân các tiền chất alkoxide kim loại diễn ra trong dung môi thích hợp. Dung môi sử dụng cho quá trình thủy phân có thể là nước hoặc dung môi hữu cơ. Ngoài ra, sự hiện diện của acid hoặc base hỗ trợ cho quá trình thủy phân các tiền chất. Phản ứng hóa học chung cho quá trình thủy phân được diễn ra theo phản ứng (1.17) [134].



trong đó: M là kim loại và R là gốc hydrocarbon.

Giai đoạn 2 liên quan đến sự ngưng tụ của các phân tử liên kề. Sự ngưng tụ xảy ra thông qua quá trình hình thành các cầu nối hydroxyl -OH- và các cầu nối oxo -O- giữa hai tâm kim loại. Phản ứng hóa học tổng quát cho quá trình ngưng tụ được mô tả ở phản ứng (1.18).



trong đó: M là kim loại và X là H hoặc gốc hydrocarbon.

Sự ngưng tụ dẫn đến tăng độ nhớt của dung môi tạo thành gel. Kích thước và liên kết ngang trong các hạt keo chủ yếu phụ thuộc vào tiền chất alkoxide và độ pH của dung dịch [135].

Ở giai đoạn 3 diễn ra quá trình già hóa tạo ra những thay đổi liên tục trong cấu trúc và đặc tính của gel. Trong quá trình già hóa, sự ngưng tụ tiếp tục diễn ra trong dung dịch cùng với sự kết tinh trở lại của mạng lưới gel, làm giảm độ xốp và tăng độ dày giữa các hạt keo. Quá trình sấy khô ở giai đoạn 4 diễn ra rất phức tạp vì nước và các thành phần hữu cơ bị tách ra làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Nhiệt độ nung ở giai đoạn 5 là yếu tố quan trọng tác động đến kích thước lỗ xốp. Việc xử lý nhiệt để

loại bỏ các chất cặn bã và nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu tạo thành [136].

Phương pháp sol-gel sử dụng citric acid làm tác nhân tạo phức thường được sử dụng trong tổng hợp hỗn hợp oxide kim loại. Citric acid là carboxylic acid có tính acid yếu với có khả năng phân ly được 3 H⁺; nguyên liệu phong phú, có sẵn và giá thành thấp; chất tạo phức hiệu quả. Citric acid có khả năng tạo phức với nhiều cation kim loại tạo thành dung dịch citrate của hỗn hợp kim loại. Dung dịch sau đó được làm khô và bột rắn thu được bằng cách nung gel trong không khí để đốt cháy citrate và tạo vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao [137, 138]. Trong quá trình tổng hợp, các muối kim loại hòa tan với citric acid và dung dịch thu được được đun nóng để tạo thành gel. Việc thay đổi pH bằng các base như ammonia NH₃ hoặc ethylene diamine H₂NC₂H₄NH₂ để tăng cường liên kết cation với ion citrate. Tính đồng nhất và độ ổn định của các dung dịch citrate kim loại có thể phụ thuộc nhiều vào pH của môi trường. Việc điều chỉnh độ pH để tránh sự thủy phân của các ion kim loại đồng thời tối ưu hóa sự hình thành phức citrate kim loại. Phương pháp sol-gel sử dụng citric acid làm tác nhân tạo phức là sự chuyển đổi gel thành oxide kim loại đơn giản bằng cách nhiệt phân gel trong không khí với nhiệt độ tùy thuộc vào vật liệu. Ưu điểm chính của phương pháp so với sol-gel truyền thống là tính đồng nhất của nguyên liệu ban đầu. Khi các gel kim loại-citrate được nung nóng, thành phần hữu cơ đốt cháy ở khoảng 300–400 °C. Sự hiện diện của chất hữu cơ ở giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp đảm bảo cho quá trình tạo mầm, các tâm được phân tán đồng đều và thu được kích thước tinh thể nhỏ. Ngoài ra, nhiệt độ nung thấp là ưu điểm nổi bật của phương pháp so với phương pháp rắn [139].

Tác giả Azarniya tổng hợp Al₂TiO₅ (ATO) bằng phương pháp sol-gel với tiền chất AlCl₃ và Ti(OC₄H₉)₄; chất tạo phức citric acid. Các mẫu XRD của các tiền chất được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau như 100, 700, 800, 850, 900 và 950 °C cho thấy nhiệt độ nung có sự tác động đáng kể thành phần pha. Khi nhiệt độ nung đạt 800 °C, phần lớn pha anatase và một lượng nhỏ ATO bắt đầu được kết tinh. Quá trình hình thành pha ATO hoàn tất khi tăng nhiệt độ nung lên đến 850 °C. Tiếp tục tăng nhiệt độ từ 850 đến 900 °C, cường độ của các đỉnh tương ứng với pha anatase biến mất và tăng cường sự kết tinh của pha ATO. Kết quả là ATO gần như tinh khiết kèm với lượng nhỏ tạp chất anatase TiO₂ thu được ở 900 °C. Nhiệt độ nung tăng trên 900 °C dẫn đến sự phân hủy hóa học của ATO thành Al₂O₃ và rutile TiO₂ [140]. Nhiệt độ nung 850 °C

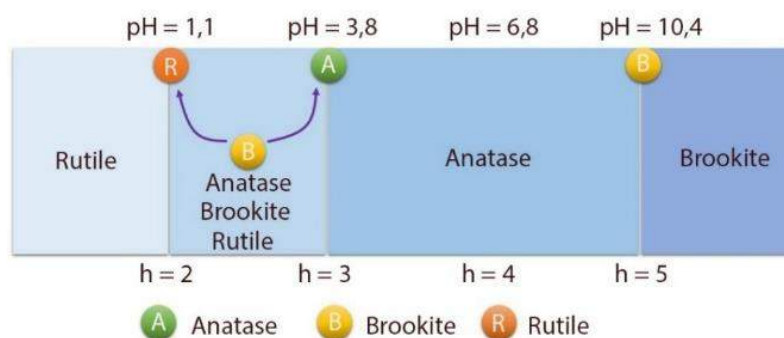
tốt nhất cho sự tạo thành pha ATO được tìm thấy ở nghiên cứu khi tổng hợp vật liệu ATO bằng phương pháp sol-gel cũng sử dụng tiền chất AlCl_3 và $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; chất tạo phức citric acid. Kết quả khảo sát còn cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ citric acid đến sự tạo thành pha ATO. Khi không có sự hiện diện của citric acid vẫn có sự tạo thành pha ATO là do phản ứng ngưng tụ giữa $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ và AlCl_3 . Tiếp tục tăng nồng độ citric acid lên 1 M, pha ATO được tạo thành nhiều hơn. Tiếp tục tăng citric acid cường độ pha ATO giảm đồng thời sự hiện diện của rutile TiO_2 tăng. Sự chuyển pha của ATO ở lượng citric acid cao được giải thích là do các liên kết Ti-O-Al có xu hướng chuyển đổi thành Ti-O và Al-O khi có sự hiện diện của nhiều nhóm OH của citric acid, dẫn đến sự tạo thành pha ATO giảm [141].

1.5.2. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt là một phương pháp tổng hợp đơn giản, linh hoạt và phổ biến, sử dụng dung môi là nước ở áp suất cao để tổng hợp vật liệu. Phương pháp thủy nhiệt có nhiều điểm giống với phương pháp nhiệt dung môi, tuy nhiên điểm khác biệt giữa hai phương pháp là ở các dung môi thủy nhiệt. Cụ thể, dung môi của phương pháp thủy nhiệt là nước còn dung môi của phương pháp nhiệt dung môi là các dung môi hữu cơ. Bên cạnh đó, phương pháp nhiệt dung môi có khả năng kiểm soát tốt hơn sự phân bố kích thước hạt, hình dạng và độ kết tinh của vật liệu so với phương pháp thủy nhiệt. Tuy nhiên phản ứng hóa học trong phương pháp nhiệt dung môi xảy ra ở nhiệt độ và áp suất cao hơn so với phương pháp thủy nhiệt. Trong phương pháp thủy nhiệt, hằng số điện môi và độ nhớt của nước giảm khi tăng nhiệt độ và áp suất, trong đó sự thay đổi nhiệt độ tác động là chủ yếu [142].

Các phương pháp thủy nhiệt, nhiệt dung môi và sol-gel đã được sử dụng để tổng hợp TiO_2 . Trong các phương pháp đề cập, phương pháp thủy nhiệt có các ưu điểm nổi bật như: đơn giản, hiệu quả về chi phí và các hạt nano TiO_2 có thể được tổng hợp ở nhiệt độ rất thấp [143]. Sự ảnh hưởng của tiền chất, nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt và giá trị pH đến sự hình thành các pha TiO_2 tổng hợp cũng được khảo sát. Nhóm tác giả Yazid đã tiến hành khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ cho phản ứng phân hủy methylene blue. Thành phần pha thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy: sự tạo thành của pha anatase giảm, đồng thời thành phần rutile tăng khi tăng nồng độ tiền chất $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ từ 0,2 đến 0,5 M [144]. Khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến các dạng pha tạo

thành trên xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ trong môi trường acid HNO_3 nhận thấy, sự gia tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 120 đến 160 °C không ảnh hưởng đáng kể đến kích thước kết tinh của tinh thể anatase (9,9–10,8 nm) trong khi kích thước tinh thể của pha rutile tăng (27,7–38,7 nm) [145]. Về ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến sự tạo thành các dạng pha trên xúc tác TiO_2 được nhóm tác giả Li khảo sát. Khi kéo dài thời gian thủy nhiệt, thành phần rutile tăng nhẹ đồng thời thành phần anatase giảm. Trong quá trình kết tinh, các mầm tinh thể anatase được tạo ra và phát triển đầu tiên. Tuy nhiên, một phần các mầm tinh thể rutile chiếm lấy các mầm tinh thể anatase. Sự phát triển của pha rutile sẽ tiêu thụ các mầm tinh thể anatase. Quá trình phát triển của pha rutile diễn ra nhanh chóng so với pha anatase. Do vậy, kích thước hạt của pha rutile thu được lớn hơn so với pha anatase tạo thành. Việc kéo dài thời gian phản ứng làm cho tỷ lệ và kích thước hạt của pha rutile trong sản phẩm sẽ tăng lên đồng thời pha anatase giảm [146]. Nhóm tác giả Zhang nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến sự tạo thành pha TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả thu được cho thấy, cấu trúc tinh thể của TiO_2 bị ảnh hưởng trực tiếp bởi cấu trúc của monomer $[\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{4-h}$. Mối quan hệ giữa sự thủy phân và pha tinh thể thu được tùy thuộc vào giá trị của của h: ở giá trị $h \leq 2$, pha kết tinh thu được chỉ ở dạng rutile; ở giá trị của h trong khoảng từ 2 đến 3 thu được hỗn hợp của 3 pha anatase, brookite và rutile. Giá trị h gần bằng 2, pha rutile chiếm ưu thế. Trong khi đó, ở giá trị h gần bằng 3 pha anatase chiếm ưu thế; ở giá trị h dao động trong khoảng $3 \leq h < 5$, chỉ có sự hiện diện của pha anatase; trong khi ở giá trị $h \geq 5$ chỉ có sự hiện diện của pha brookite. Sự biến đổi của các dạng pha của TiO_2 ở các giá trị pH khác nhau tương ứng với các giá trị của h được tóm tắt ở Hình 1.5 [147].



Hình 1.8. Sự tạo thành của pha TiO_2 ở giá trị pH khác nhau.

Sự ảnh hưởng của các acid HCl , HNO_3 và CH_3COOH trong quá trình thủy phân tiền chất cho quá trình tổng hợp xúc tác TiO_2 cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy,

xúc tác TiO_2 tổng hợp với dung dịch HCl có sự tạo thành hỗn hợp pha anatase-rutile và cho hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Trong khi đó, xúc tác TiO_2 tổng hợp với dung dịch HNO_3 và CH_3COOH chỉ thu được pha anatase. Cả pha rutile và anatase đều có cấu trúc tứ phương được cấu tạo từ đơn vị cơ sở là các bát diện TiO_6 . Sự sắp xếp lại cấu trúc của các bát diện TiO_6 quan trọng trong quá trình chuyển pha. Anion Cl^- có ảnh hưởng yếu với nguyên tử Ti so với anion NO_3^- và CH_3COO^- . Do đó, pha rutile thuận lợi tạo thành với sự hiện diện của dung dịch HCl , còn pha anatase thuận lợi với sự hiện diện của dung dịch HNO_3 và CH_3COOH [148]. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HCl đến sự thủy nhiệt của $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ cho thấy có sự thay đổi đáng kể thành phần pha của các xúc tác tổng hợp. Ở nồng độ HCl đậm đặc thích hợp thuận lợi cho sự tạo thành pha brookite và rutile. Cụ thể, thành phần anatase giảm 86–61%, brookite tăng 14–27% và rutile tăng 0–12% khi tăng nồng độ HCl từ 0,5 lên 3,0 M [149]. Sự hiện diện của pha brookite trong các xúc tác được xem như là mầm tinh thể cho quá trình chuyển từ pha anatase thành pha rutile trong quá trình thủy nhiệt [150].

1.6. Động học phản ứng quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ

Động học phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước còn được nghiên cứu rất ít. Động học của phản ứng phân hủy MO trên xúc tác TiO_2 dưới ánh sáng UV được đánh giá theo mô hình giả bậc một Lagergren và giả bậc hai Ho trong nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu động học cho thấy, mô hình giả bậc nhất phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm của phản ứng phân hủy MO với hằng số tương quan $R^2 = 0,957$ và phương sai $\text{MSE} = 0,00271$. Phương trình động học thu được có dạng [151]:

$$q = q_e (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1.19)$$

Tuy nhiên, kết quả có độ tin cậy không cao khi số liệu rất hạn chế và tính không độc lập. Cụ thể, thí nghiệm chỉ khảo sát độ chuyển hóa MO theo thời gian ở lượng xúc tác tối ưu 0,5 g/L và đại lượng q phụ thuộc vào thời gian phản ứng t .

Trong phần lớn các nghiên cứu động học, phản ứng quang xúc tác các chất hữu cơ trên các xúc tác dị thể đều lựa chọn mô hình Langmuir-Hinshelwood. Tác giả Herrmann sử dụng mô hình động học Langmuir-Hinshelwood (LH) thể hiện sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ chất ô nhiễm PhOH như sau [152]

$$r = k \frac{K_{\text{LH}}[\text{PhOH}]}{1 + K_{\text{LH}}[\text{PhOH}] + \sum_i K_i[\text{Int}]} \quad (1.20)$$

trong đó: k_{LH} là hằng số tốc độ phản ứng, K_{LH} và K_i là hằng số hấp phụ Langmuir đôi

với PhOH và hợp chất trung gian, [PhOH] và [Int] tương ứng là nồng độ của phenol và các hợp chất trung gian hình thành trong phản ứng.

Khi $K_{LH}[\text{PhOH}] + \sum_i K_i[\text{Int}] \approx K_{LH}[\text{PhOH}]$ thu được phương trình là giả bậc nhất:

$$r = k \frac{K_{LH}[\text{PhOH}]}{1 + K_{LH}[\text{PhOH}]} \approx k_{\text{app}}[\text{PhOH}] \quad (1.21)$$

Tương tự, phương trình động học của phản ứng phân hủy methyl da cam (MO) trên xúc tác Cu-Ni/TiO₂ cũng theo mô hình Langmuir-Hinshelwood có dạng tương tự như phương trình (1.21) [153]. Sự phân hủy MB trên xúc tác oxide kẽm/than hoạt tính (ZnO/LSAC) dưới ánh sáng khả kiến phù hợp với mô hình Langmuir-Hinshelwood trong khoảng nồng độ MB 30–70 mg/L. Phương trình động học có dạng [154]:

$$\frac{1}{K_L} \ln C + C = -k_{MLH} \times t + \frac{1}{K_L} \ln C_{\text{oe}} + C_{\text{oe}} \quad (1.22)$$

trong đó: K_L (mg/L) là hằng số cân bằng của đẳng nhiệt Langmuir, k_{MLH} là hằng số tốc độ của phản ứng quang xúc tác, C là nồng độ MB ở thời điểm t (mg/L), C_{oe} là nồng độ cân bằng (mg/L) ở thời gian hấp phụ t (min) tính từ lúc được chiếu sáng.

Dựa trên kết quả ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ phẩm nhuộm, nhiệt độ và cường độ ánh sáng, nhóm tác giả Tekin đã đề xuất phương trình tốc độ phản ứng quang phân hủy Orange G trên hai xúc tác ZnO và Ag/ZnO màng mỏng như sau [155]:

$$r = \frac{k \times I \times C}{(1 + k_1 C_0) \times (1 + k_2 C)} \quad (1.23)$$

trong đó: C_0 và C tương ứng là nồng độ đầu và nồng độ đương thời của thuốc nhuộm, k_i là hằng số động học và I là cường độ ánh sáng.

Sự hiện diện của Ag làm cho năng lượng hoạt hóa phản ứng giảm từ 21,76 kJ/mol trên xúc tác ZnO xuống còn 18,32 kJ/mol trên xúc tác Ag/ZnO. Ý nghĩa động học của phương trình chưa rõ ràng, theo đó thuốc nhuộm ban đầu và thuốc nhuộm trong quá trình phản ứng hấp phụ trên các tâm khác nhau, thể hiện qua hai thừa số trong mẫu số. Ngoài ra, phương trình động học (1.19)–(1.23) có nhiều hạn chế: chỉ khảo sát sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ tác chất và các yếu tố khác không được khảo sát. Do đó, các phương trình động học có ý nghĩa không cao.

Nhóm tác giả Sampaio mô phỏng động học phân hủy phenol PhOH trên xúc tác TiO₂ dưới ánh sáng mặt trời ở pH tự nhiên của phenol ($\text{pH}_{\text{PhOH}} = 6,1$) theo mô hình

Langmuir-Hinshelwood. Các yếu tố được khảo sát gồm cường độ ánh sáng (18,5–30,9 mW/cm²), nồng độ H₂O₂ (0–30 mM), nồng độ phenol (10–50 mg/L) và số lớp TiO₂ phủ lên vòng kính (3–9). Tốc độ phản ứng r biến đổi tuyến tính với số lớp TiO₂ phủ lên kính N, cường độ ánh sáng I và nồng độ H₂O₂. Phương trình tốc độ phản ứng có dạng [156]:

$$r = 737 \left(1,31 \times 10^{-2} N - 3,16 \times 10^{-3} \right) \times \left(4,30 \times 10^{-3} I - 1,59 \times 10^{-2} \right) \times \left(6,81 \times 10^{-3} [\text{H}_2\text{O}_2] + 1,10 \times 10^{-1} \right) \times \left(\frac{1,44 \times 10^{-1} \times 1,47 \times 10^{-1} [\text{PhOH}]}{1 + 1,47 \times 10^{-1} [\text{PhOH}]} \right) \quad (1.24)$$

Động học phản ứng phân hủy Resorcinol (Res) trên xúc tác ZnFe₂O₄/CS theo nồng độ Resorcinol, pH và nồng độ H₂O₂ biểu thị bằng phương trình giả bậc nhất [157]:

$$(-R_A) = k \times C_A \quad (2.25)$$

trong đó

$$k = 0,2063 - 5,35 \times \text{pH} - 0,33 \times [\text{Res}] + 5,23 \times [\text{H}_2\text{O}_2] - 1,39 \times \text{pH} \times [\text{Res}] - 6,5 \times \text{pH} \times [\text{H}_2\text{O}_2] - 1,54 \times [\text{Res}] \times [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1.26)$$

Tóm lại, việc nghiên cứu nhằm tìm ra các xúc tác quang có hiệu quả cao trong xử lý môi trường, đặc biệt là môi trường nước đang được quan tâm nghiên cứu. Nhiều chất bán dẫn được chứng minh là có tiềm năng sử dụng làm chất xúc tác quang. Tuy nhiên, TiO₂ vẫn được coi là xúc tác hiệu quả và có khả năng ứng dụng cao. Với năng lượng vùng cấm cao (3,0–3,2 eV), việc ứng dụng TiO₂ trong quang phân hủy các chất ô nhiễm dưới ánh sáng mặt trời còn hạn chế. Để cải thiện hoạt tính quang của TiO₂ đã có nhiều cách như: thay đổi phương pháp tổng hợp, biến tính TiO₂ với kim loại và phi kim. Từ các tổng quan nghiên cứu về xúc tác TiO₂ cho thấy, chưa có các nghiên cứu chi tiết về ảnh hưởng của các yếu tố trong quy trình tổng hợp đến thành phần và tính chất của TiO₂. Bên cạnh các chất bán dẫn đơn oxide, các vật liệu oxide kim loại kép có năng lượng vùng cấm thấp được xem là xúc tác quang mới tiềm năng. Trong đó, vật liệu perovskite và pseudobrookite xét về tính chất quang hóa được xem là các xúc tác tiềm năng cho phản ứng quang phân hủy các chất ô nhiễm nhưng chưa được nghiên cứu và khai thác. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng thấp là nhược điểm chính của các xúc tác vật liệu perovskite và pseudobrookite. Do đó, việc tạo thành các xúc tác dị cấu trúc trên cơ sở kết hợp các perovskite và pseudobrookite với TiO₂ có thể tạo thành nhóm xúc tác dị cấu trúc mới kết hợp được năng lượng vùng cấm thấp của vật liệu

nhóm perovskite với độ dẫn electron cao của TiO_2 , có tiềm năng thay thế cho xúc tác quang truyền thống TiO_2 .

Về động học phản ứng quang phân hủy các hợp chất hữu cơ trong pha lỏng, qua phân tích cho thấy, chưa có nhiều nghiên cứu cho vấn đề động học trên phản ứng quang phân hủy. Hầu hết các công bố tập trung vào nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện vận hành đến sự phân hủy quang xúc tác của các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Các phương trình động học đơn giản như: mô hình Langmuir-Hinshelwood hoặc động học giả bậc nhất thường được sử dụng. Mục tiêu của các nghiên cứu thường là tối ưu hóa các điều kiện phản ứng để thu được hiệu quả xử lý cao nhất. Tuy nhiên, phần lớn phương trình động học mô tả trong các nghiên cứu chỉ thể hiện sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ của chất ô nhiễm. Sự ảnh hưởng của các thông số khác như hàm lượng xúc tác và độ hấp thụ bức xạ chưa được khảo sát hoặc chưa được đưa vào hằng số động học biểu kiến. Phương trình động học được xác định dựa trên sự phù hợp giữa kết quả tính toán và dữ liệu thực nghiệm, còn thiếu nghiên cứu chi tiết về quy luật ảnh hưởng của từng yếu tố đến tốc độ phản ứng. Do đó, các biểu thức động học không có tính khái quát, chỉ phù hợp giới hạn trong các điều kiện thực nghiệm nhất định. Một số phương trình động học ở dạng không độc lập, nồng độ/tốc độ phản ứng phụ thuộc vào thời gian phản ứng.

Mục tiêu của luận án là (i) tổng hợp thành công xúc tác ba nhóm xúc tác: TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2 có hoạt tính cao trong phản ứng quang phân hủy CA, (ii) làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần, tính chất hóa lý và hoạt tính quang phân hủy CA của xúc tác và (iii) quy luật động học của phản ứng phân hủy CA trên một số xúc tác điển hình.

Để hoàn thành các mục tiêu, luận án tiến hành các nội dung như sau: (i) Nghiên cứu tổng hợp ba nhóm xúc tác: TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2 , (ii) khảo sát hoạt tính quang của ba nhóm xúc tác: TiO_2 , titanate và titanate/ TiO_2 cho phản ứng quang phân hủy CA, (iii) phân tích các tính chất hóa lý của các xúc tác tổng hợp, (iv) nghiên cứu động học phản ứng và bản chất các thành phần hoạt động trong phản ứng phân hủy CA. Từ kết quả thu được, đề xuất phương trình động học phân hủy CA trên các xúc tác khảo sát.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

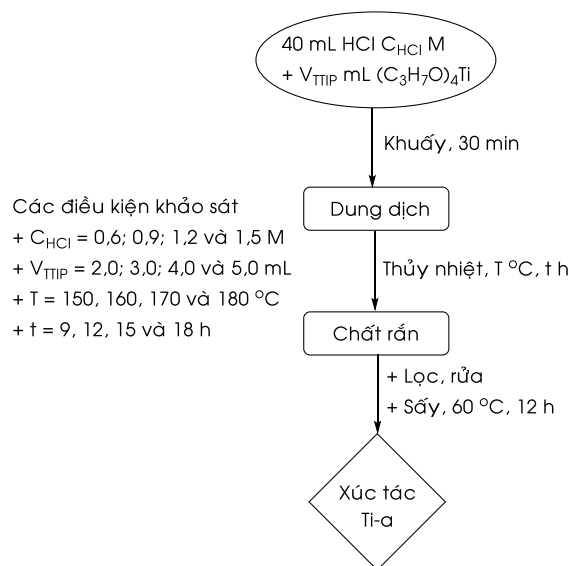
2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng cho thực nghiệm bao gồm benzoquinone ($C_6H_4O_2$, Sigma-Aldrich, 98,0%), cinnamic acid ($C_6H_5CH=CH_2COOH$, Sigma-Aldrich, 99,0%), citric acid monohydrate ($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2.H_2O$, Sigma-Aldrich, 99,5%), salicylic acid (HOC_6H_4COOH , Sigma-Aldrich, 99,0%), sodium chloride ($NaCl$, Sigma-Aldrich, 99,0%), titanium tetraisopropoxide ($((C_3H_7O)_4Ti$, Sigma-Aldrich, 97,0%), aluminium nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3.9H_2O$, Xilong, 99,0%), cobalt(II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, Xilong, 98,0%), ethanol 96° (C_2H_5OH , Xilong, 99,5%), ethyl acetate ($CH_3COOC_2H_5$, Xilong, 99,5%), iron(III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Xilong, 99,0%), potassium iodide (KI , Xilong, 99,0%), sodium hydroxide ($NaOH$, Xilong, 96,0%), Degussa P25 (TiO_2 , Sigma-Aldrich, 99,9%) và hydrochloric acid 37% (HCl , Prolabo, 98,0%).

2.2. Tổng hợp xúc tác

2.2.1. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong các môi trường khác nhau

2.2.1.1. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 trong môi trường acid (Ti-a)



Quy trình tổng hợp xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường acid theo quy trình (Hình 2.1) như sau: cho từ từ V_{TTIP} mL $(C_3H_7O)_4Ti$ (TTIP) vào 40,0 mL HCl nồng độ C_{HCl} M, khuấy trong 30 min thu được dung dịch trong suốt. Tiến hành thủy nhiệt dung dịch trong suốt ở nhiệt độ T °C trong thời gian t h. Ly tâm lọc lấy chất rắn; tiến hành rửa chất rắn lần lượt với C_2H_5OH và H_2O . Cuối cùng, sấy chất rắn ở 60 °C trong 12 h thu được xúc tác ký hiệu là Ti-a.

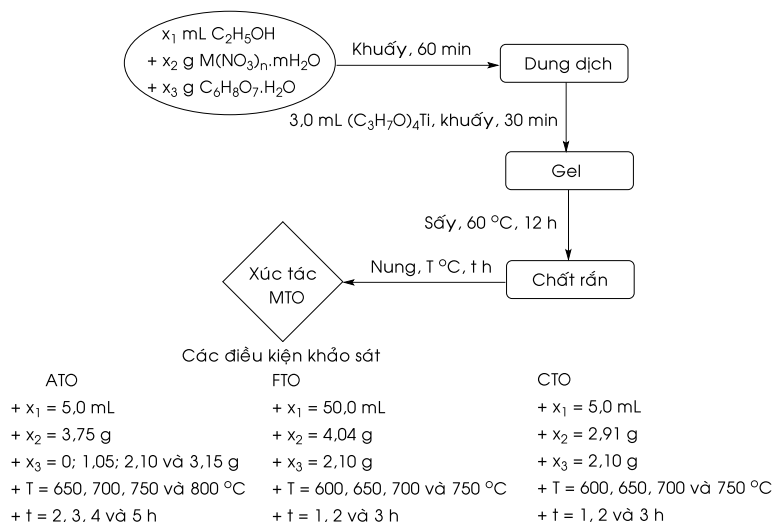
Hình 2.1. Quy trình khảo sát tổng hợp xúc tác Ti-a.

2.2.1.2. Khảo sát tổng hợp xúc tác TiO_2 trong môi trường nước (Ti-w) và base (Ti-b)

Quy trình tổng hợp xúc tác TiO_2 theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường nước (Ti-w) và base (Ti-b) được thực hiện theo các bước ở Hình 2.1. Các yếu tố tốt

nhất được xác định trong tổng hợp xúc tác Ti-a, gồm V_{TTIP} , C_{HCl} , T , t được cố định và thay đổi môi trường thủy nhiệt. Đối với xúc tác Ti-w sử dụng H_2O và xúc tác Ti-b sử dụng dung dịch $NaOH$ 0,1 M thay cho dung dịch HCl .

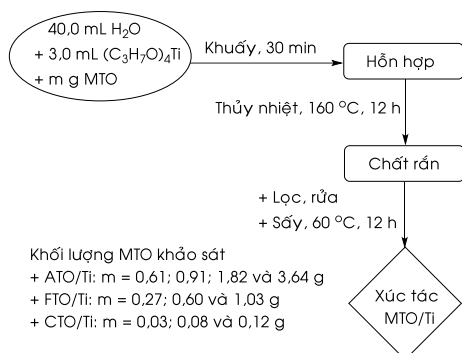
2.2.2. Khảo sát tổng hợp hệ xúc tác oxide kim loại kép (MTO)



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp các xúc tác oxide kim loại kép.

Quy trình tổng hợp các xúc tác oxide kim loại kép (MTO) gồm pseudobrookite Al_2TiO_5 (ATO), Fe_2TiO_5 (FTO) và perovskite $CoTiO_3$ (CTO) bằng phương pháp citrate sol-gel và được mô tả ở Hình 2.2. Hòa tan x_3 g citric acid trong x_1 mL C_2H_5OH . Sau đó, thêm tiếp x_2 g $M(NO_3)_n.mH_2O$, khuấy trong 60 min để tạo thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, thêm từ từ từng giọt TTIP vào dung dịch đến khi hết 3,0 mL và khuấy trong 60 min thu được gel. Sau đó, nung cách thủy gel ở 60 °C trong 12 h thu được chất rắn. Cuối cùng, nung chất rắn thu được ở T °C trong t h thu được xúc tác MTO. Tiền chất muối nitrate tổng hợp ATO, FTO và CTO lần lượt là $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

2.2.3. Khảo sát tổng hợp hệ xúc tác dị cấu trúc oxide kim loại kép/TiO₂ (MTO/Ti)



Hình 2.3. Quy trình tổng hợp các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti.

Quy trình tổng hợp xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti được trình bày ở Hình 2.3. Cho từ từ từng giọt 3,0 mL TTIP vào 40,0 mL nước. Thêm tiếp m g MTO vào, khuấy 30 min thu được hỗn hợp và thủy nhiệt hỗn hợp thu được ở 160 °C trong 12 h. Ly tâm lọc lấy chất rắn, tiến hành rửa chất rắn lần lượt với C_2H_5OH và H_2O . Xúc tác MTO/Ti thu được bằng cách sấy chất rắn thu được ở 60 °C trong 12 h.

Bảng 2.1. Thành phần và ký hiệu các xúc tác được tổng hợp và nghiên cứu.

Ký hiệu	Thành phần	Phương pháp tổng hợp
Ti-a	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ thủy nhiệt trong 40,0 mL HCl 0,9 M ở 160 °C trong 12 h	Thủy nhiệt
Ti-b	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ thủy nhiệt trong 40,0 mL NaOH 0,1 M ở 160 °C trong 12 h	Thủy nhiệt
Ti-w	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ thủy nhiệt trong 40,0 mL H_2O ở 160 °C trong 12 h	Thủy nhiệt
Ti-P25	Anatase : Rutile	
Ti-s	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ với 2,10 g citric acid tạo gel trong 5,0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gel tạo thành được nung ở 700 °C trong 3 h	Sol-gel
ATO (Al_2TiO_5)	3,75 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 2,10 g citric acid tạo gel trong 5,0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gel tạo thành được nung ở 700 °C trong 3 h	Sol-gel
FTO (Fe_2TiO_5)	4,04 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 2,10 g citric acid tạo gel trong 50,0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gel tạo thành được nung ở 700 °C trong 2 h	Sol-gel
CTO (CoTiO_3)	2,91 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 2,10 g citric acid tạo gel trong 5,0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gel tạo thành được nung ở 650 °C trong 2 h	Sol-gel
33ATO/Ti	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 0,91 g ATO thủy nhiệt trong 40,0 mL H_2O ở 160 °C trong 12 h	Sol-gel kết hợp thủy nhiệt
10FTO/Ti	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 0,60 g FTO thủy nhiệt trong 40,0 mL H_2O ở 160 °C trong 12 h	Sol-gel kết hợp thủy nhiệt
5CTO/Ti	3,0 mL $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ và 0,08 g CTO thủy nhiệt trong 40,0 mL H_2O ở 160 °C trong 12 h	Sol-gel kết hợp thủy nhiệt

2.3. Phân tích các tính chất hóa lý của xúc tác

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một trong những phương pháp được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Các mẫu xúc tác được xác định thành phần pha trên thiết bị đo D2 PHARSER với bức xạ $\text{CuK}\alpha$, góc quét 2θ trong khoảng $10\text{--}80^\circ$. Mẫu được nghiền thành bột mịn, tạo bề mặt phẳng có bề dày khoảng 10 nm. Sự hiện diện của pha trong thành phần xúc tác trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được xác định thông qua phần mềm DiffraSuite. Kích thước tinh thể được xác định theo công thức Scherrer

$$d = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.1)$$

trong đó: d là kích thước tinh thể, λ là bước sóng tia X (0,1542 nm), β là độ bán rộng anatase ở $2\theta = 25,5^\circ$; brookite ở $2\theta = 30,9^\circ$; rutile ở $2\theta = 27,5^\circ$; ATO ở $2\theta = 26,6^\circ$; FTO ở $2\theta = 25,8^\circ$ và CTO ở $2\theta = 33,0^\circ$ [158-161].

Thành phần anatase, brookite và rutile trong các xúc tác tổng hợp được tính theo các biểu thức sau [162]

$$W_A = \frac{0,886 \times I_A \times 100}{0,886 \times I_A + 2,721 \times I_B + I_R} \quad (2.2)$$

$$W_B = \frac{2,721 \times I_B \times 100}{0,886 \times I_A + 2,721 \times I_B + I_R} \quad (2.3)$$

$$W_R = \frac{I_R \times 100}{0,886 \times I_A + 2,721 \times I_B + I_R} \quad (2.4)$$

trong đó: W_A , W_B và W_R lần lượt là phần trăm anatase, brookite và rutile; I_A , I_B và I_R lần lượt là cường độ anatase ở $2\theta = 25,5^\circ$; brookite ở $2\theta = 30,9^\circ$; rutile ở $2\theta = 27,5^\circ$.

2.3.2. Quang phổ Raman

Phổ Raman cung cấp thông tin về các dao động phân tử có thể được sử dụng cho việc định danh và định lượng mẫu. Phổ Raman của các mẫu xúc tác được đo ở nhiệt độ phòng, trong phòng tối tránh ánh sáng bằng tia laser có bước sóng 633 nm trên thiết bị Invia Raman (Renishaw, UK).

2.3.3. Quang phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier

Phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FTIR) là phép phân tích phổ biến cho biết các liên kết và các nhóm chức trên vật liệu phân tích. Các mẫu xúc tác được xác định sự hiện diện của nhóm OH trên bề mặt xúc tác trên thiết bị Bruker Tensor 2700 với số

sóng trong khoảng $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Các mẫu xúc tác rắn trộn với KBr rắn và được ép thành viên với tỉ lệ khối lượng xúc tác/KBr là 1%.

2.3.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 được sử dụng xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu rắn. Ngoài ra, dựa vào đặc điểm của đường đẳng nhiệt giải hấp phụ theo phân loại IUPAC có thể xác định đặc trưng về mao quản của các họ vật liệu. Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các xúc tác đo trên thiết bị BET NOVA 2200 E. Mẫu xúc tác trước tiên được xử lý nhiệt trong dòng N_2 ở nhiệt độ khoảng $150\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 h. Tiếp theo, tiến hành đo không có mẫu xúc tác nhằm xác định áp suất hơi bão hòa của chất hấp phụ. Sau đó, tiến hành đo với mẫu xúc tác nhằm xác định thể tích khí N_2 hấp phụ V_m trong mẫu và áp suất hấp phụ tại mỗi thời điểm tương ứng. Quá trình đo kết thúc khi P/P_0 đạt giá trị 0,3. Dựa vào các số liệu V_m , P , P_0 và phương trình BET (Brunauer-Emmett-Teller) xác định được diện tích bề mặt riêng của mẫu xúc tác. Phân bố kích thước mao quản của các vật liệu theo mô hình BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

2.3.5. Kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua

Hình thái bề mặt xúc tác được đánh giá qua hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). SEM là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao. Tuy độ phóng đại không tốt bằng TEM nhưng bù lại SEM có thể cho hình ảnh ba chiều của vật thể. Ảnh SEM của các mẫu xúc tác được đo trên thiết bị FE SEM S4800 Hitachi. Mẫu xúc tác được phân tán trong dung môi C_2H_5OH , sấy khô và phủ một lớp mẫu lên giá đỡ mẫu. Cuối cùng, phủ một lớp vàng rất mỏng lên bề mặt mẫu đo. Trong khi đó, TEM là phương pháp cho phép sử dụng chùm tia electron năng lượng cao để quan sát các vật thể rất nhỏ. Độ phóng đại của TEM là 400.000 lần đối với nhiều vật liệu và thậm chí lên đến 15 triệu lần đối với các nguyên tử. Với ưu thế về độ phóng đại rất lớn, TEM là công cụ đắc lực trong việc nghiên cứu các vật liệu nano. Ảnh TEM thu được sẽ là hình ảnh cắt ngang của vật thể. Ảnh TEM có thể cung cấp thông tin về hình dạng, cấu trúc và kích thước của vật liệu. Tuy có ưu điểm độ phóng đại cao nhưng TEM không thể hiện được tính lập thể của vật liệu. Mẫu xúc tác được đo trên thiết bị JEOL JEM 1400 và HR-TEM JEM 2100. Mẫu xúc tác được phân tán trong dung môi C_2H_5OH trong 15 min bằng siêu âm. Sau đó, dung dịch huyền phù được phủ lên lưới đồng, được làm khô bằng đèn hồng ngoại và tiến hành đo.

2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là phương pháp khảo sát sự thay đổi khối

lượng của chất theo nhiệt độ khi chất được đặt trong lò nung có thay đổi nhiệt độ theo chương trình. Từ giản đồ phân tích nhiệt, có thể xác định độ bền nhiệt của chất, các quá trình hóa lý xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của chất. Trong phương pháp TGA, mẫu được đặt trên đĩa Pt hoặc Al, cân liên tục và nung nóng đến nhiệt độ bay hơi. Dựa vào giản đồ TGA, có thể biết được độ bền nhiệt của vật liệu. Phân tích nhiệt vi sai (DTA) là phương pháp phân tích nhiệt dựa trên việc thay đổi nhiệt độ của mẫu đo. Các phản ứng xảy ra trong mẫu luôn kèm theo sự thu hay tỏa nhiệt nên làm nhiệt độ của mẫu thay đổi không tuyến tính với nhiệt độ của lò. Từ đường cong DTA, ta có thể xác định được nhiệt độ mà tại đó các quá trình hóa học hay vật lý bắt đầu xảy ra và biết quá trình đó là thu hay tỏa nhiệt. Ngoài ra đường cong DTA còn dùng để xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng thông qua diện tích đỉnh. Các mẫu xúc tác được đo trên thiết bị Setaram Labsys evo TG-DSC 1600C. Ban đầu, mẫu xúc tác được đặt trên giá đỡ ở vị trí cân bằng. Tiếp theo đó, tăng dần nhiệt độ thông qua thiết bị điều khiển và ghi nhận tín hiệu về sự thay đổi khối lượng của mẫu đo.

2.3.7. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán

Phương pháp phản xạ khuếch tán DRS được dùng để xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu. Phổ tán xạ DRS của các xúc tác được đo trên thiết bị Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR. Năng lượng vùng cấm của các xúc tác được xác định dựa vào phương trình Tauc (2.5).

$$\alpha hv = A \times (hv - E_g)^{0,5} \quad (2.5)$$

Vẽ đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong phụ thuộc của $(\alpha hv)^{0,5}$ vào hv . Giá trị hoành độ tại điểm cắt của tiếp tuyến chính là năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu [163].

2.3.8. Điểm đẳng điện

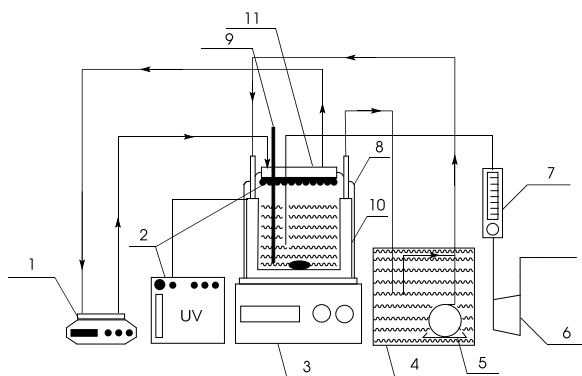
Điểm đẳng điện PZC là giá trị pH của môi trường mà tại đó điện tích trên bề mặt vật liệu bằng không. Điểm đẳng điện PZC của các xúc tác được xác định bằng phương pháp chuẩn độ acid-base. Lấy 25 mL dung dịch NaCl 0,1 M, điều chỉnh giá trị pH bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M và nước cất để thu được 100 mL dung dịch với các giá trị pH_i lần lượt là 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 và 12,0. Cho các dung dịch đã chuẩn bị với giá trị là pH_i vào becher đã chứa 0,10 g xúc tác, đậy kín và khuấy đều trên máy khuấy từ trong 48 h. Lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH gọi là pH_f. Dựng đồ thị $\Delta pH = f(pH_i)$, giao điểm của đồ thị với trục hoành với giá trị $\Delta pH = 0$ và pH tương ứng tại điểm đó là PZC của xúc tác [164]. Các giá trị pH của các dung dịch được xác định bằng thiết bị Horiba pH Meter F-71.

2.4. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Khảo sát hoạt tính quang phân hủy cinnamic acid (CA) của ba hệ xúc tác: TiO_2 ; perovskite titanate và pseudobrookite titanate; perovskite titanate/ TiO_2 và pseudobrookite titanate/ TiO_2 thực hiện trong sơ đồ dạng mẻ mô tả chi tiết như sau.

2.4.1. Hệ thống phản ứng

Hệ thống phản ứng quang xúc tác được cung cấp bởi trường đại học Bath (UK) và được minh họa ở Hình 2.4. Hệ thống phản ứng gồm bình phản ứng Alamo: becher thủy tinh Pyrex, dung tích 500 mL, đường kính 8 cm, cao 10 cm (10) được đặt trên máy khuấy từ EMC-LAB với đường kính cá từ 3,5 cm và dưới sự chiếu sáng của hệ thống đèn đèn LZ1-00U600 UV-A LED gồm 36 bóng có $\lambda = 350\text{--}400$ nm với bước sóng cực đại ở 365 nm và bộ điều khiển Test Rig Driver V4.2 (Pcatdes, UK) (2). Khoảng cách từ đèn đến dung dịch phản ứng là 4,1 cm. Ngoài ra, còn có các bộ phận: cụm giải nhiệt cho bộ đèn EXOS Liquid Cooling System (Koolance, USA) (11), hệ thống bơm tuần hoàn (5), đường ống cấp nước giải nhiệt cho bình phản ứng (4) và máy bơm giải nhiệt cho hệ thống đèn (1).



Hình 2.4. Sơ đồ hệ thống thiết bị phản ứng quang oxy hóa.

(1) máy bơm, (2) hệ thống điều khiển đèn, (3) máy khuấy từ, (4) bề điều chỉnh nhiệt độ phản ứng, (5) bơm tuần hoàn, (6) máy thổi oxy, (7) lưu lượng kế, (8) và (9) nhiệt kế, (10) bình phản ứng, (11) hệ thống giải nhiệt đèn UV-A.

2.4.2. Chuẩn bị phản ứng

Phản ứng quang phân hủy CA của các xúc tác được chuẩn bị như sau: (i) cân xúc tác cần sử dụng, (ii) pha dung dịch CA có nồng độ 50 mg/L, (iii) cho 250 mL dung dịch CA 50 mg/L vào bình phản ứng, khuấy với tốc độ 250 rpm, (iv) tiến hành hấp phụ-giải hấp CA trong thời gian 40 min, (v) điều chỉnh nhiệt độ phản ứng 25 °C và giữ cố định trong suốt thời gian thực hiện phản ứng, lưu lượng không khí và pH dung dịch, (vi) bật đèn khảo sát phản ứng, (vii) lấy mẫu phản ứng phân tích UV-Vis ở các thời điểm: ban đầu, sau hấp phụ, sau phản ứng với thể tích mẫu cho mỗi thời điểm là 1 mL.

Điều kiện phản ứng: 25 °C, thể tích dung dịch phản ứng: 250 mL; hàm lượng xúc tác $C_{cat} = 0,25-1,00$ g/L, lưu lượng không khí $Q_{air} = 0-0,5$ L/min và pH đầu của dung dịch CA pH = 3,0–9,0. Thời gian lấy mẫu phản ứng đo UV-Vis trên các xúc tác lần lượt là 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75 và 90 min.

2.4.3. Khảo sát độ bền của xúc tác

Để đánh giá tính ổn định và khả năng thu hồi của xúc tác, tiến hành khảo sát độ bền của xúc tác theo sơ đồ dạng mẻ. Hỗn hợp phản ứng ở mẻ đầu tiên sẽ được ly tâm thu lấy xúc tác, loại bỏ dung dịch phản ứng và thêm tiếp dung dịch CA mới vào xúc tác thu được để tiến hành mẻ phản ứng tiếp theo. Tiến hành phản ứng cho đến khi độ chuyển hóa CA giảm khoảng 30% thì dừng.

2.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của chất ức chế

Để định lượng các tác nhân oxy hóa trên các xúc tác, các chất ức chế được sử dụng với các nồng độ khác nhau được thêm vào dung dịch phản ứng. Các tác nhân: salicylic acid SA, potassium iodide KI và benzoquinone BQ dùng bắt giữ lần lượt gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} , lỗ trống h^+ và gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$. Nồng độ các chất ức chế SA, KI và BQ được sử dụng trong khảo sát: SA ($C_{SA} = 0-40$ μ M), KI ($C_{KI} = 0-4000$ μ M) và BQ ($C_{BQ} = 0-200$ μ M). Điều kiện phản ứng được tiến hành ở hàm lượng xúc tác, lưu lượng không khí và pH dung dịch CA phù hợp nhất cho phản ứng phân hủy CA được xác định trong nghiên cứu hoạt tính xúc tác trước đó. Mật độ của tác nhân oxy hóa i (D_i , %) được tính theo công thức

$$D_i = \frac{100 \times X_{CA, \text{có chất ức chế}}}{X_{CA, \text{không có chất ức chế}}} \quad (2.6)$$

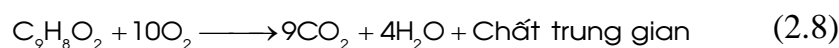
Nồng độ của tác nhân oxy hóa i (C_i , μ M) được tính theo công thức

$$C_i = \gamma_i \times D_i \times C_{act} \quad (2.7)$$

trong đó: γ là % của tác nhân oxy hóa tính từ các hệ số của phương trình khảo sát sự ảnh hưởng của SA, KI và BQ; C_{act} là tổng nồng độ các loại tác nhân oxy hóa.

2.4.5. Khảo sát động học của phản ứng

Động học phản ứng oxy hóa CA xảy ra theo phương trình



được nghiên cứu trên một số xúc tác có hoạt tính tốt nhất, đại diện của mỗi nhóm, gồm Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti và ở pH đầu của dung dịch CA là 3,8 và hàm lượng xúc tác thích hợp xác định trước đó. Các yếu tố được khảo sát gồm

nồng độ CA ($C_{CA} = 30\text{--}80$ mg/L), nồng độ O_2 hòa tan ($C_{O_2} = 7,4\text{--}8,2$ mg/L) và cường độ chiếu sáng ($I = 238\text{--}318$ lx). Ảnh hưởng của nồng độ CA được thực hiện ở nồng độ O_2 hòa tan 8,2 mg/L và cường độ chiếu sáng 318 lx. Trong khi đó, nồng độ đầu của CA 50 mg/L và cường độ chiếu sáng 318 lx được giữ cố định trong khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ O_2 hòa tan. Cuối cùng, ảnh hưởng của cường độ chiếu sáng được tiến hành khảo sát với dung dịch CA 50 mg/L và nồng độ O_2 hòa tan 8,2 mg/L. Việc tính toán để tìm ra các hệ số và bậc trong phương trình động học theo phương pháp bình phương cực tiểu được hỗ trợ bằng tính năng solver trong excel.

2.4.6. Phân tích hỗn hợp phản ứng

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis sử dụng để định lượng nồng độ các chất. Nồng độ CA trong các mẫu phản ứng ở các thời điểm khác nhau của phản ứng được phân tích trên thiết bị Shimadzu UV-1800 ở bước sóng 272 nm tại Viện Công nghệ Hóa học. Mẫu được lấy theo thời gian, pha loãng 10 lần được cho vào bình sẫm màu 50 mL có nắp đậy và lắc trên máy lắc ngang IKA trong 20 min. Sau đó, tiến hành lọc bằng màng lọc với kích thước lỗ xốp 0,22 μm để loại bỏ xúc tác. Cuối cùng, mẫu được phân tích trên thiết bị Shimadzu UV-1800. Đường chuẩn được xây dựng bằng cách chuẩn bị dãy chuẩn nồng độ CA trong khoảng 0–8,0 mg/L. Vẽ đồ thị sự phụ thuộc nồng độ CA vào độ hấp thụ. Phương trình có dạng

$$C = 7,7779 \times \text{Abs} \quad (2.9)$$

Từ phương trình (2.9) nồng độ dung dịch ở thời điểm được xác định thông qua độ hấp thụ

$$C_t = 7,7779 \times \text{Abs} \times k \quad (2.10)$$

trong đó: C_t là nồng độ CA ở thời điểm t , Abs là độ hấp thụ và k là hệ số pha loãng.

2.4.7. Phân tích sản phẩm phụ bằng phương pháp HNMR

Tiến hành ly tâm hỗn hợp phản ứng với tốc độ 6000 rpm trong 6 h để loại bỏ xúc tác rắn, thu được dung dịch. Cho tiếp vào dung dịch 50 mL $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, lắc 30 min và chiết lấy phần dung dịch chứa $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Tiến hành chiết tương tự cho 150 mL $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ tiếp theo. Tiến hành cô quay để đuổi dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ đến khi thể tích dung dịch còn khoảng 5 mL thì dừng. Tiếp tục hút chân không cho đến khi dung môi $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ được loại bỏ hoàn toàn, thu được chất rắn khô. Chất rắn thu được tiến hành đo HNMR trên thiết bị Bruker Avance NEO 600 MHz với dung môi dimethyl sulfoxide $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

2.4.8. Phương pháp xử lý kết quả

Nồng độ các chất C_i tính bằng μM được tính từ nồng độ $[C_i]$ tính bằng mg/L theo công thức sau

$$C_{CA} = \frac{1000 \times [C_{CA}]}{148}, C_{O_2} = \frac{1000 \times [O_2]}{32} \quad (2.11)$$

Độ chuyển hóa CA được tính theo công thức

$$X_{CA} = \frac{C_{CA}^0 - C_{CA}}{C_{CA}^0} \times 100 \quad (2.12)$$

trong đó: X_{CA} là độ chuyển hóa của CA; C_{CA}^0 và C_{CA} là nồng độ mol CA ban đầu và ở thời điểm t .

Nồng độ CO_2 tạo thành theo phản ứng (2.8)

$$C_{\text{CO}_2} = 9 \times (C_{CA}^0 - C_{CA}) \quad (2.13)$$

trong đó: các sản phẩm phụ sinh ra xem như không đáng kể hoặc không có sản phẩm phụ tạo thành.

Tốc độ phản ứng thực nghiệm r_{exp} ($\mu\text{M}/\text{min}$) được tính bằng cách lấy tiếp tuyến ở từng thời điểm phản ứng trên đồ thị nồng độ CA theo thời gian sử dụng phần mềm Origin với tính năng Tangent line và giá trị thu được nhân với hệ số -1 .

Sai số tốc độ phản ứng thực nghiệm (r_{exp}) và tính theo phương trình động học (r_{cal}) được xác định như sau:

$$\Delta r = \frac{r_{\text{exp}} - r_{\text{cal}}}{r_{\text{exp}}} \times 100 \quad (2.14)$$

Phương sai của toàn bộ nghiên cứu động học phản ứng trên xúc tác được tính theo công thức sau:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (r_{i, \text{cal}} - r_{i, \text{exp}})^2}{N-1}} \quad (2.15)$$

trong đó: N là tổng số thí nghiệm.

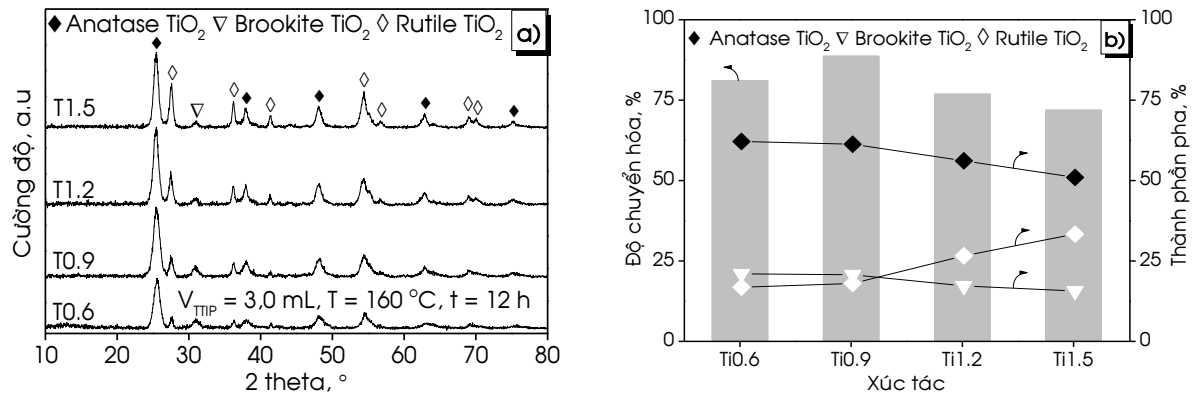
Từ kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố đến tốc độ phản ứng, phân tích và đề xuất phương trình động học. Dùng công cụ Solver trong phần mềm Excel và kết hợp với các điều kiện xác định: các hằng số tốc độ phản ứng, các hằng số trước lũy thừa và các bậc của phương trình động học sao cho sai số giữa tốc độ phản ứng tính được từ phương trình động học và tốc độ phản ứng thu được từ thực nghiệm là nhỏ nhất (phương pháp bình phương cực tiểu).

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hệ xúc tác TiO₂

3.1.1. Tổng hợp xúc tác TiO₂ trong môi trường acid (Ti-a)

Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường acid đến sự tạo thành các dạng pha trên xúc tác TiO₂ được khảo sát gồm: nồng độ HCl (0,6–1,5 M), thể tích TTIP (2,0–5,0 mL), nhiệt độ thủy nhiệt (150–180 °C) và thời gian thủy nhiệt (9–12 h). Kết quả khảo sát được thể hiện lần lượt ở các Hình 3.1–3.4. Giản đồ XRD ở Hình 3.1–3.4 mô tả sự hiện diện của các pha khác nhau của các xúc tác tổng hợp ở các điều kiện khảo sát. Mặt khác, độ chuyển hóa CA của các xúc tác tổng hợp ở Bảng 3.2–3.5 được trình bày tương ứng ở các phụ lục 3.1–3.4.



Hình 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ acid HCl đến thành phần pha, kích thước tinh thể và độ chuyển hóa CA sau 30 min (X₃₀) trên các xúc tác TiO₂.

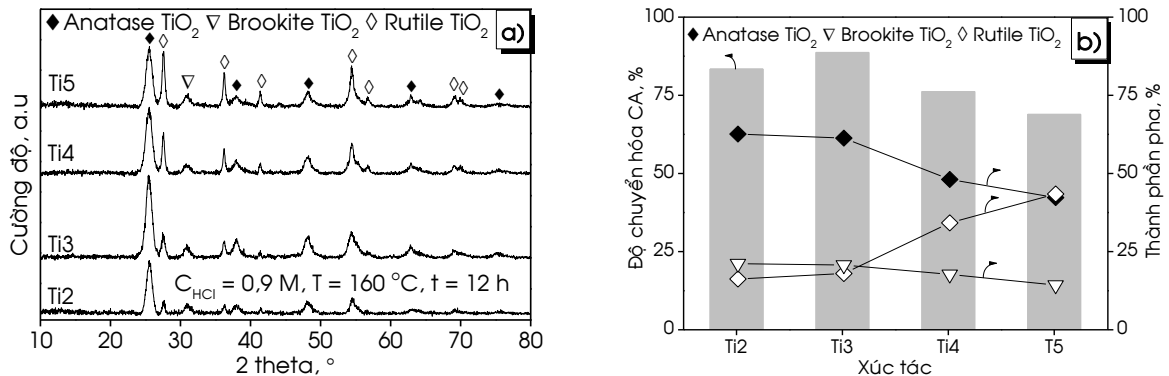
Xúc tác ^{*)}	Thành phần pha, %			Kích thước tinh thể, nm			X ₃₀ ^{**)} %
	Anatase	Brookite	Rutile	Anatase	Brookite	Rutile	
Ti0.6	62,2	21,0	16,8	8,1	11,5	13,8	81,1
Ti0.9	61,3	20,7	18,0	7,9	11,3	14,1	88,7
Ti1.2	56,1	17,2	26,6	7,5	11,0	16,7	76,9
Ti1.5	51,0	15,7	33,4	7,6	11,1	21,3	71,9

^{*)} Ký hiệu xúc tác Tiz: z là nồng độ của HCl (C_{HCl}, M).

^{**)} Điều kiện phản ứng: hàm lượng xúc tác 0,25 g/L, lưu lượng không khí 0,3 L/min và pH dung dịch CA ban đầu 3,8.

Trên giản đồ XRD của các xúc tác điều chế với HCl nồng độ khác nhau (Hình 3.1a) đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho anatase ở $2\theta = 25,5; 38,2; 48,5; 63,1$ và $75,5^\circ$ (JCPDS 21-1272), rutile ở $2\theta = 27,5; 36,2; 41,5; 54,3; 56,6; 69,1$ và $70,3^\circ$ (JCPDS 21-1276) và brookite ở $2\theta = 30,9^\circ$ (JCPDS 29-1360). Hình 3.1 cho thấy khi

tăng nồng độ của HCl trong khoảng 0,6–1,5 M, thành phần pha rutile tăng dần từ 16,8 đến 33,4% và kích thước tinh thể của pha rutile cũng tăng từ 13,8 lên 21,3 nm. Trong khi đó hàm lượng pha anatase và brookite biến thiên theo chiều ngược lại, giảm từ 62,2 xuống 51,0% đối với anatase và từ 21,0 xuống 15,7% đối với pha brookite. Tuy nhiên, khác với pha rutile, kích thước tinh thể của pha anatase và brookite hầu như không thay đổi, tương ứng khoảng 8 nm và 11–12 nm. Thứ tự kích thước tinh thể của pha như sau: rutile > brookite > anatase. Từ kết quả thu được ở Bảng 3.2 cho thấy, môi trường acid sẽ thuận lợi cho sự tạo thành pha rutile. Nguyên nhân là do TTIP hòa tan trong dung dịch HCl sẽ hình thành phức ion có dạng $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$ với $n + m = 6$. Ở nồng độ HCl thấp, số lượng ligand OH trong $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$ nhiều nên phản ứng khử nhóm OH dễ dàng hơn, thuận lợi cho sự tạo thành pha anatase. Khi nồng độ HCl cao, số lượng ligand OH giảm dẫn đến phản ứng khử nhóm OH trở nên khó khăn, đồng thời thuận lợi cho sự tạo thành pha rutile [165]. Khi tăng nồng độ HCl từ 0,6 đến 0,9 M độ chuyển hóa CA tăng từ 81,1% lên đến 88,7%, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng nồng độ HCl. Hoạt tính của mẫu Ti0.9 cao nhất là do hàm lượng pha anatase cao, rutile thấp và kích thước tinh thể của các pha anatase và rutile nhỏ.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của thể tích TTIP đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).

Sự ảnh hưởng của thể tích TTIP đến sự tạo thành các dạng pha trên các xúc tác TiO₂ được thể hiện ở Hình 3.2 và Bảng 3.3. Khi tăng thể tích TTIP từ 2,0 lên 5,0 mL thành phần pha rutile có tăng từ 16,2 lên 43,4% cùng với sự gia tăng kích thước tinh thể rutile từ 13,8 lên 19,2 nm. Trong khi đó hàm lượng pha anatase và brookite giảm tương ứng từ 62,2 xuống 42,3% và 21,1 xuống 14,3% với kích thước tinh thể hầu như không thay đổi. Theo tác giả Lu cùng cộng sự, dung dịch TTIP ở nhiệt độ phòng sẽ tồn tại ở dạng $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, khi nồng độ TTIP tăng sẽ chuyển sang dạng $[\text{TiO}(\text{OH})_5]^{2+}$. Dạng $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ có thể tạo thành pha anatase hoặc pha rutile; trong khi đó, dạng $[\text{TiO}(\text{OH})_5]^{2+}$ chỉ có thể tạo thành pha rutile [166]. Kết quả thành

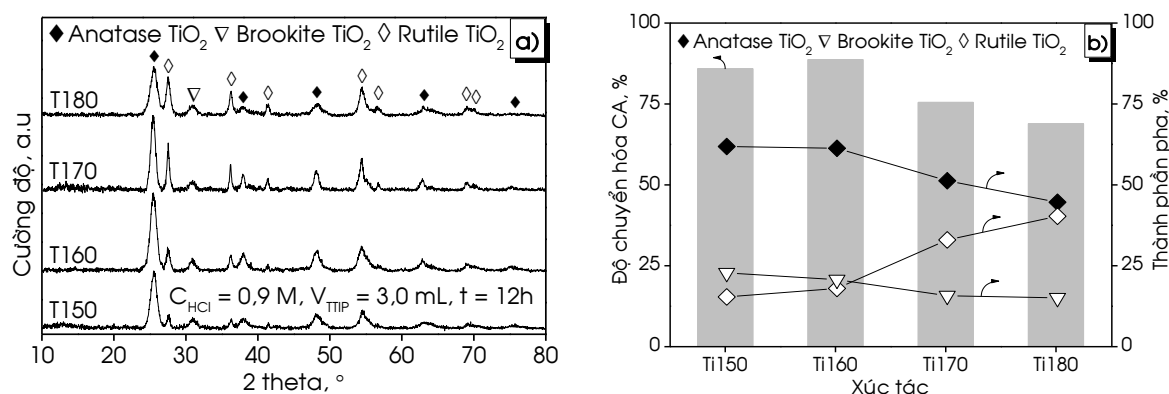
phân pha của các xúc tác tổng hợp ở Bảng 3.3 phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Lu. Mẫu Ti3 có hoạt tính cao nhất với độ chuyển hóa X_{30} của CA đạt 88,7%. Tương tự như ảnh hưởng của nồng độ HCl, mẫu dùng 3 mL TTIP có hàm lượng pha anatase cao, rutile thấp và kích thước tinh thể của các pha anatase và rutile nhỏ.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thể tích TTIP đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.

Xúc tác ^{*)}	Thành phần pha, %			Kích thước tinh thể, nm			X_{30} ^{**)}
	Anatase	Brookite	Rutile	Anatase	Brookite	Rutile	
Ti2	62,2	21,1	16,3	7,8	11,1	13,8	83,4
Ti3	61,3	20,7	18,0	7,9	11,3	14,1	88,7
Ti4	48,1	17,7	34,2	7,6	11,3	18,6	76,2
Ti5	42,3	14,3	43,4	7,5	11,4	19,2	68,9

^{*)} Ký hiệu xúc tác Tiz: z là thể tích TTIP (V_{TTIP} , mL).

^{**)} Điều kiện phản ứng: hàm lượng xúc tác 0,25 g/L, lưu lượng không khí 0,3 L/min và pH dung dịch CA 3,8.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).

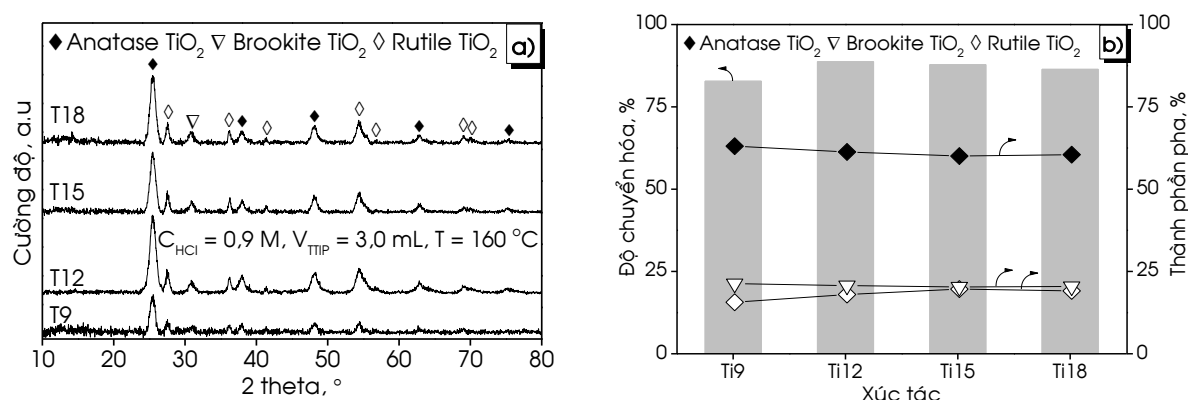
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.

Xúc tác ^{*)}	Thành phần pha, %			Kích thước tinh thể, nm			X_{30} ^{**)}
	Anatase	Brookite	Rutile	Anatase	Brookite	Rutile	
Ti150	61,8	22,8	15,4	7,8	10,5	12,7	85,9
Ti160	61,3	20,7	18,0	7,9	11,3	14,1	88,7
Ti170	51,3	15,7	33,0	7,5	11,2	19,0	75,5
Ti180	44,6	15,1	40,3	8,0	10,4	20,2	68,9

^{*)} Ký hiệu xúc tác Tiz: z là nhiệt độ thủy nhiệt (T, °C).

^{**)} Điều kiện phản ứng: hàm lượng xúc tác 0,25 g/L, lưu lượng không khí 0,3 L/min và pH dung dịch CA 3,8.

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến sự tạo thành các dạng pha trên các xúc tác TiO_2 được thể hiện ở Hình 3.3 và Bảng 3.4. Nhiệt độ thủy nhiệt tác động chủ yếu đến tốc độ tạo thành tinh thể. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dẫn đến tốc độ tạo thành tinh thể tăng và sẽ có sự chuyển từ pha không ổn định về pha có trạng thái bền. Khi pha tinh thể anatase phát triển nhanh, trở nên không bền sẽ chuyển sang pha rutile bền hơn. So với pha anatase, pha rutile khó tạo thành hơn ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, khi pha rutile đã tạo thành sẽ phát triển nhanh chóng [167]. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 150 lên 180 °C thành phần pha rutile tăng 2,6 lần và kích thước hạt pha rutile tăng 1,6 lần (Bảng 3.4). Kích thước tinh thể các pha anatase và brookite ổn định, hầu như không thay đổi, trong khi kích thước tinh thể pha rutile tăng nhanh khi nhiệt độ tổng hợp tăng. Mẫu được thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp (150 và 160 °C) có thành phần anatase cao, kích thước pha rutile nhỏ, dẫn đến hoạt tính cao với độ chuyển hóa X_{30} đạt cao nhất (86–89%).



Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến thành phần pha (a) và hoạt tính quang xúc tác phân hủy CA (b).

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến thành phần pha, kích thước tinh thể và hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy CA.

Xúc tác ^{*)}	Thành phần pha, %			Kích thước tinh thể, nm			X_{30} ^{**)}
	Anatase	Brookite	Rutile	Anatase	Brookite	Rutile	
T9	63,0	21,3	15,7	8,9	12,8	14,9	82,8
T12	61,3	20,7	18,0	7,9	11,3	14,1	88,7
T15	60,1	20,3	19,7	8,9	12,5	14,4	87,8
T18	60,5	20,4	19,1	9,0	11,6	14,5	86,4

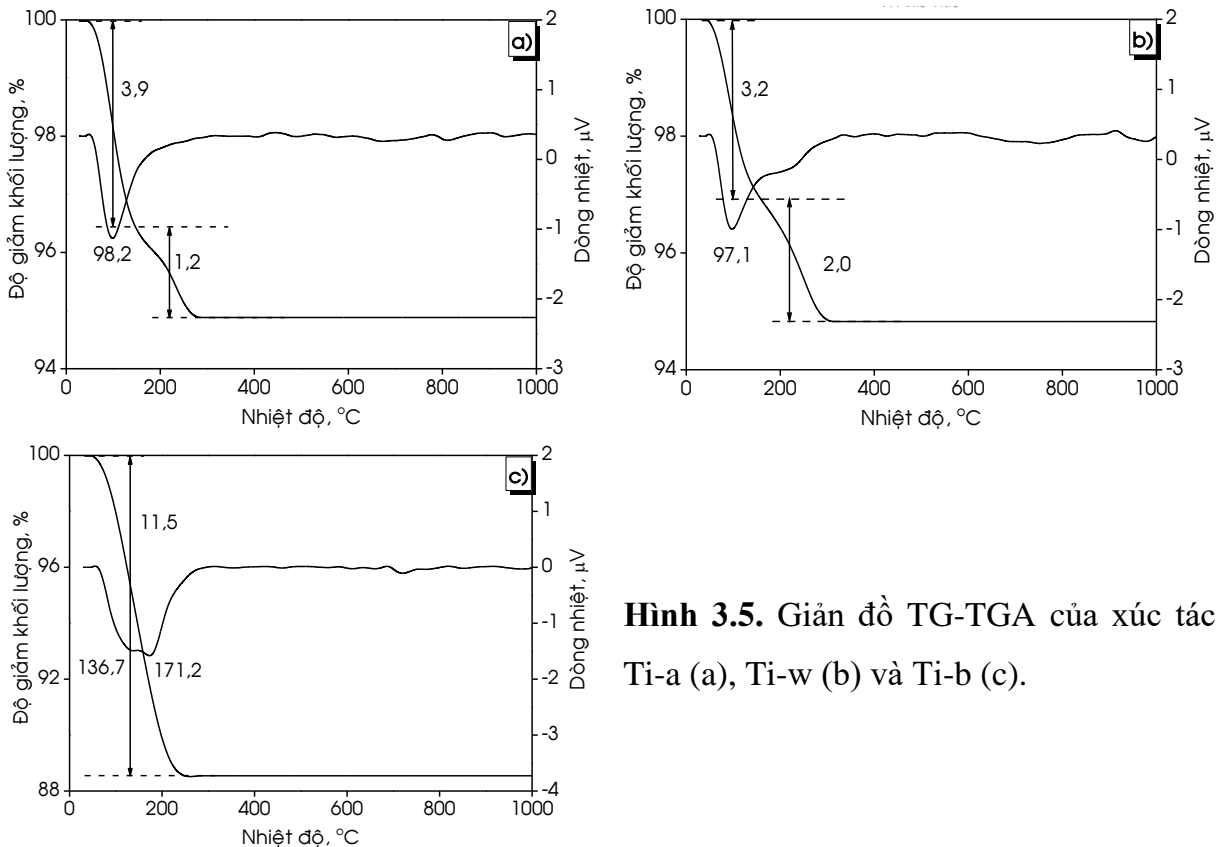
^{*)} Ký hiệu xúc tác Tiz: z là thời gian thủy nhiệt (t, h).

^{**)} Điều kiện phản ứng: hàm lượng xúc tác 0,25 g/L, lưu lượng không khí 0,3 L/min và pH dung dịch CA 3,8.

Sự ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến sự tạo thành các dạng pha trên các xúc tác TiO_2 được thể hiện ở Hình 3.4 và Bảng 3.5. Việc thay đổi thời gian thủy nhiệt ít ảnh hưởng đến thành phần pha cũng như kích thước tinh thể của các pha do đó hoạt tính của các mẫu xấp xỉ nhau, độ chuyển hóa X_{30} dao động trong khoảng 83–89% khi thay đổi thời gian thủy nhiệt trong khoảng 9–18 h.

Kết quả khảo sát tổng hợp ở các Bảng 3.2–3.5 cho phép xác định điều kiện thích hợp cho tổng hợp TiO_2 trong môi trường acid là sử dụng 40,0 mL dung dịch HCl 0,9 M, 3,0 mL TTIP và thủy nhiệt ở 160 °C trong 12 h. Xúc tác có tỷ lệ pha anatase : rutile : brookite là 61 : 18 : 21 và kích thước tinh thể các pha nhỏ nhất: 7,9; 14,1 và 11,3 nm tương ứng cho các pha anatase, rutile và brookite. Xúc tác tổng hợp ở điều kiện khảo sát có hoạt tính xúc tác tốt nhất, thể hiện qua độ chuyển hóa 30 min đạt 88,7%.

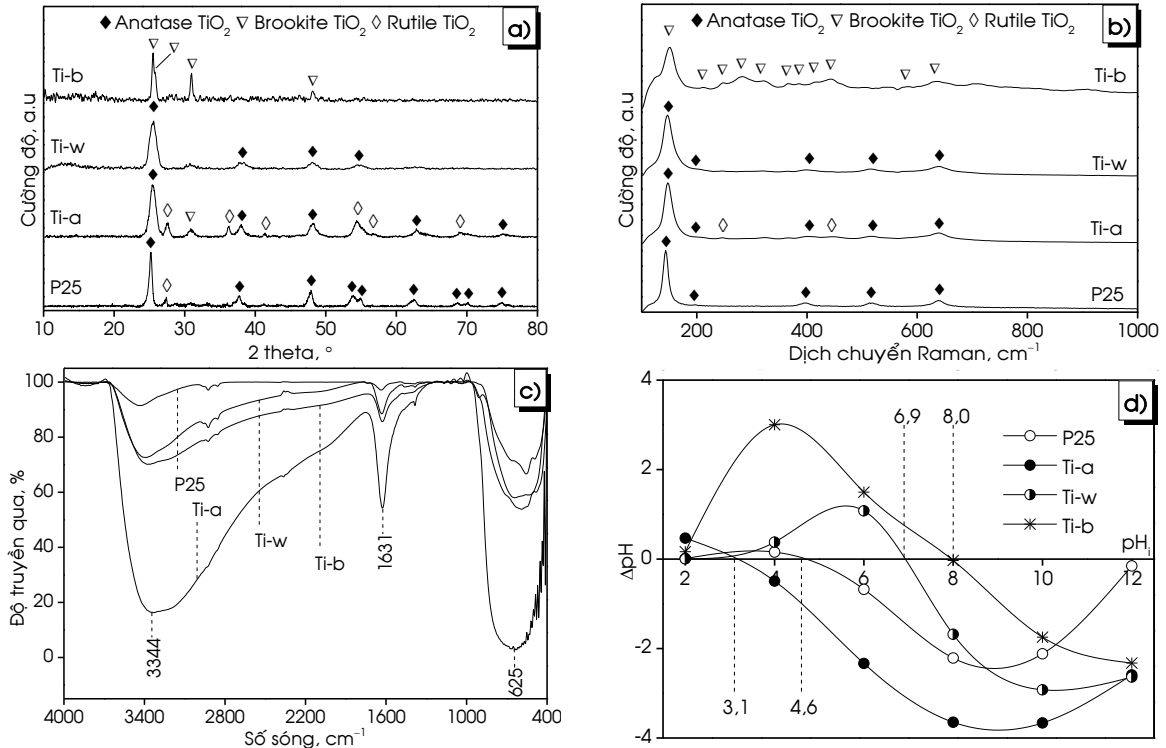
3.1.2. Tính chất của các xúc tác TiO_2 khác nhau



Hình 3.5. Giảm đồ TG-TGA của xúc tác Ti-a (a), Ti-w (b) và Ti-b (c).

Kế thừa kết quả khảo sát điều kiện tổng hợp xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung dịch HCl 0,9 M (xúc tác Ti-a) trong phần 3.1.1, các xúc tác TiO_2 tổng hợp trong các môi trường trung tính và base được thực hiện theo quy trình ở Hình 2.1 sử dụng H_2O (xúc tác Ti-w) hoặc dung dịch NaOH 0,1 M (xúc tác Ti-b), 3,0 mL TTIP và thủy nhiệt ở 160 °C trong 12 h. Để so sánh hoạt tính cũng như tính chất của các TiO_2 tổng hợp trong các môi trường thủy nhiệt khác nhau, xúc tác TiO_2 thương

mại P25 sấy ở 150 °C trong 2 h (được ký hiệu là P25) được sử dụng. Để xác nhận có sự tạo thành TiO_2 trên các xúc tác Ti-a, Ti-w và Ti-b, tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu xúc tác TiO_2 tổng hợp và kết quả thu được thể hiện ở Hình 3.5. Độ giảm khối lượng diễn ra ở nhiệt độ dưới 200 °C được cho là sự bay hơi của hơi nước trên bề mặt xúc tác [168]. Khối lượng thất thoát trên các mẫu Ti-a, Ti-w và Ti-b lần lượt là 5,1; 5,2 và 11,5%.



Hình 3.6. Giải đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) và đồ thị xác định điện tích (d) của các xúc tác TiO_2 .

Từ giải đồ XRD của hệ xúc tác TiO_2 ở Hình 3.6a và Bảng 3.6, có thể thấy môi trường thủy nhiệt tác động đến sự tạo thành pha của các xúc tác. Trên mẫu Ti-b, điều chế trong môi trường base, chỉ có sự hiện diện của pha brookite; trong khi đó, chỉ có sự hiện diện của pha anatase trong thành phần của xúc tác Ti-w. Nghĩa là, dung môi trung tính thuận lợi cho việc tạo thành pha anatase, môi trường base thuận lợi cho sự tạo thành pha brookite. Trong khi đó, pha hỗn hợp (61,3% anatase, 18,0% rutile và 20,7% brookite) được tạo thành trên xúc tác Ti-a. Mẫu P25 có thành phần pha là 86,4% anatase và 13,6% rutile. Ngoài ra, môi trường tổng hợp TiO_2 cũng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể và kích thước hạt của TiO_2 tổng hợp. Giá trị kích thước tinh thể và kích thước hạt của các xúc tác được thể hiện chi tiết ở Bảng 3.6. Kích thước tinh thể của các loại pha TiO_2 và kích thước hạt TiO_2 trên xúc tác Ti-b và P25 lớn hơn so với xúc tác Ti-a và Ti-w.

Ngoài ra, các thông tin về cấu trúc tinh thể của hệ xúc tác TiO₂ còn được thể hiện thông qua phổ Raman. Trên phổ Raman của các mẫu P25, Ti-w và Ti-a ở Hình 3.6b xuất hiện các đỉnh của anatase ở vị trí 402, 517 và 639 cm⁻¹ và rutile ở vị trí 247 và 447 cm⁻¹ trên mẫu P25 và Ti-a [169, 170]. Sự xuất hiện của đỉnh ở vị trí 147 cm⁻¹ được cho là sự che phủ của anatase và rutile. Trên xúc tác Ti-b, chỉ có sự xuất hiện của pha brookite ở các vị trí 150, 211, 247, 281, 321, 365, 385, 417, 444, 510, 552, 581 và 633 cm⁻¹ [160].

Bảng 3.5. Thành phần pha, kích thước tinh thể (d_{cry}) xác định từ giản đồ XRD và kích thước hạt (d_{par}) theo ảnh SEM của các xúc tác TiO₂.

Xúc tác	Thành phần pha, %			d_{cry} , nm			d_{par} , nm
	Anatase	Brookite	Rutile	Anatase	Brookite	Rutile	
P25	86,4	–	13,6	15,1	–	22,7	20–25
Ti-a	61,3	20,7	18,0	7,9	11,3	14,1	5–10
Ti-w	100,0	–	–	7,1	–	–	5–10
Ti-b	–	100,0	–	–	23,1	–	30–50

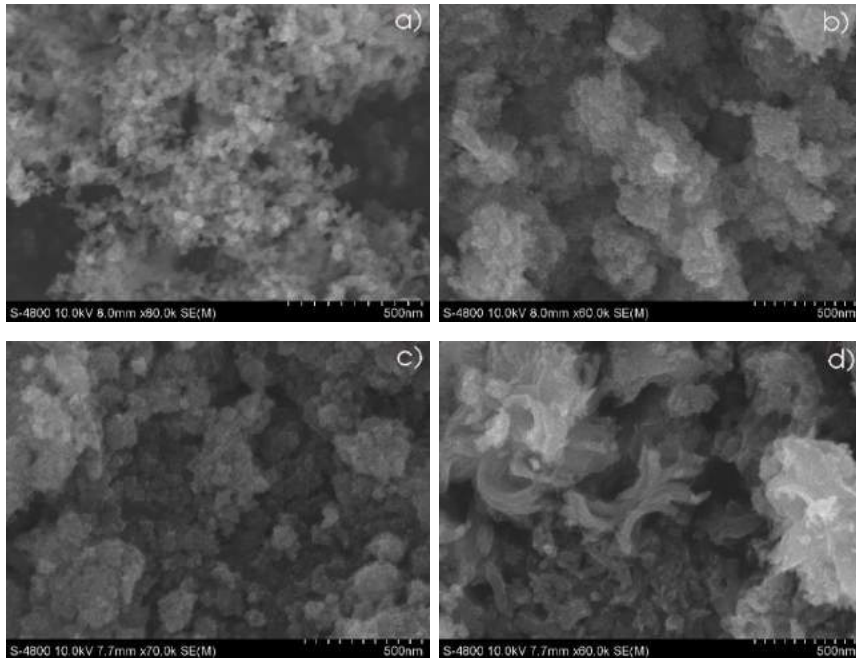
Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR của hệ xúc tác TiO₂ được minh họa ở Hình 3.6c. Trên các mẫu xúc tác đều xuất hiện đỉnh ở số sóng 3200–3400 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH và đỉnh ở số sóng 1630 cm⁻¹ được cho là dao động uốn của nhóm OH tự do hoặc sự hiện diện của nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Ngoài ra, sự hiện diện của dao động Ti-O xuất hiện ở số sóng 400–800 cm⁻¹ [171]. So với các xúc tác P25, Ti-b và Ti-w, mẫu Ti-a có cường độ đỉnh đặc trưng cho nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt cao nhất. Sự hiện diện của nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác hỗ trợ cho sự tạo thành gốc tự do hydroxyl HO[•], hạn chế sự tái kết hợp electron với lỗ trống, giúp tăng cường hoạt tính quang của xúc tác [166].

Bảng 3.6. Các tính chất lý-hóa của các xúc tác TiO₂: Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (V_{pore}), đường kính lỗ xốp (d_{pore}), năng lượng vùng cấm (E_g), bước sóng hấp thụ (λ) và điểm đẳng điện (PZC).

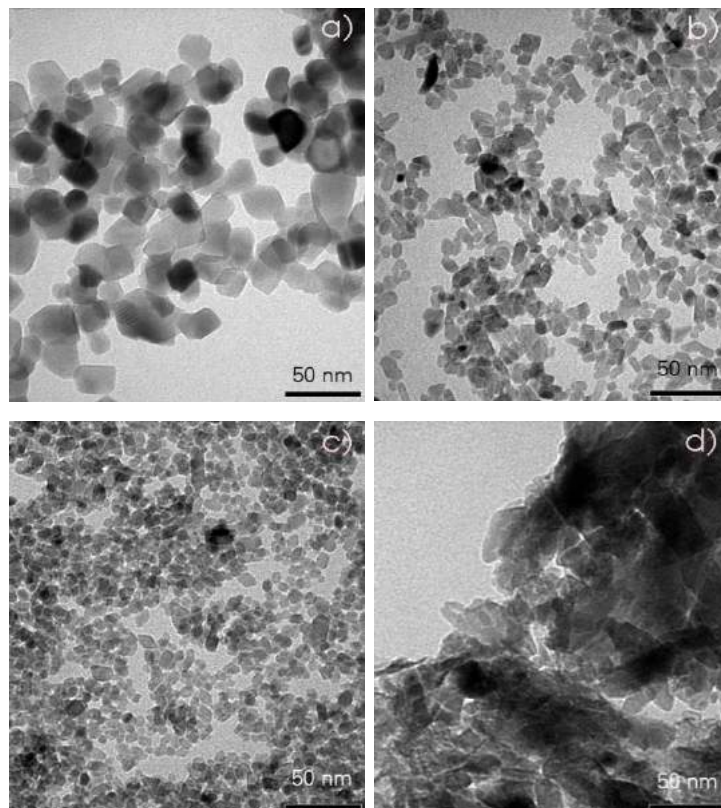
Xúc tác	S_{BET} , m ² /g	V_{pore} , mL/g	d_{pore} , nm	E_g , eV	λ , nm	PZC
P25	59,8	0,060	2,14	3,25	381,5	4,6
Ti-a	58,7	0,076	2,50	3,08	402,6	3,1
Ti-w	84,8	0,100	2,44	3,14	394,9	6,9
Ti-b	16,8	0,021	2,34	3,23	383,9	8,0

Điểm đẳng điện (PZC) của hệ xúc tác Ti được xác định thông qua phương pháp chuẩn độ pH. Kết quả thu được thể hiện ở Hình 3.6d. Theo tác giả Chong, giá trị PZC của các xúc tác TiO₂ tùy thuộc vào tính chất và phương pháp tổng hợp xúc tác [172]. Từ kết quả thu được có thể thấy, môi trường tổng hợp quyết định giá trị PZC của các

xúc tác. Giá trị PZC tăng dần theo pH của môi trường tổng hợp. Giá trị PZC của các xúc tác Ti-a, P25, Ti-w và Ti-b lần lượt là 3,1; 4,6; 6,9 và 8,0. Xúc tác Ti-b thu được trong môi trường kiềm có giá trị PZC là 8,0, trong khi xúc tác Ti-w được tổng hợp trong môi trường trung tính có giá trị PZC là 6,9. Xúc tác Ti-a được tổng hợp trong môi trường acid có PZC là 3,1. Xúc tác P25 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở môi trường có giá trị pH = 3,0–4,0 có giá trị PZC đạt 4,6.



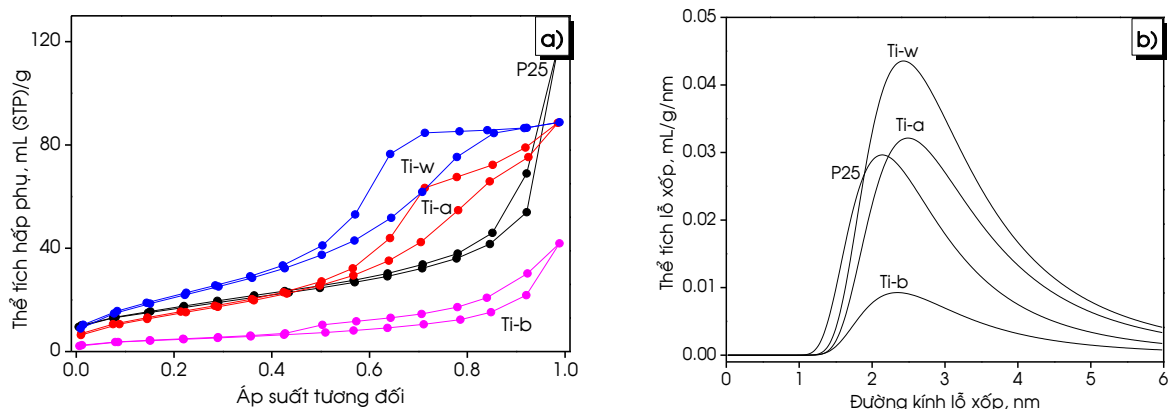
Hình 3.7. Ảnh SEM của hệ xúc tác TiO₂: P25 (a), Ti-a (b), Ti-w (c) và Ti-b (d).



Hình 3.8. Ảnh TEM của hệ xúc tác TiO₂: P25 (a), Ti-a (b), Ti-w (c) và Ti-b (d).

Hình 3.7 và 3.8 mô tả hình thái của các xúc tác tổng hợp. Từ ảnh SEM và TEM có thể thấy, xúc tác P25, Ti-a và Ti-w là những khối tạo thành từ các hạt hình cầu. Các hạt hình cầu với kích thước khoảng 5–10 nm quan sát được từ ảnh TEM của xúc tác Ti-a và Ti-w; trên xúc tác P25, kích thước các hạt cầu lớn hơn, khoảng 20–25 nm. Trong khi đó, ở ảnh TEM của xúc tác Ti-b quan sát thấy các hạt hình thanh chiều dài 30–50 nm kém rời rạc và bị kết khối. Mặt khác, ảnh SEM của xúc tác Ti-b xuất hiện các mảng lớn dạng tấm phẳng. Đây là xúc tác có thành phần pha là 100% brookite. Với đặc điểm cấu trúc như vậy nên xúc tác Ti-b có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp rất nhỏ, với giá trị tương ứng là 16,8 m²/g và 0,021 mL/g (Bảng 3.7). Xúc tác Ti-w với thành phần pha 100% anatase có diện tích bề mặt riêng (84,8 m²/g) và thể tích lỗ xốp (0,100 mL/g) cao nhất so với các xúc tác TiO₂ khác. Xúc tác (P25 và Ti-a) có thành phần pha và cấu trúc tương đồng nhau nên có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp xấp xỉ nhau, đứng thứ nhì trong các xúc tác TiO₂.

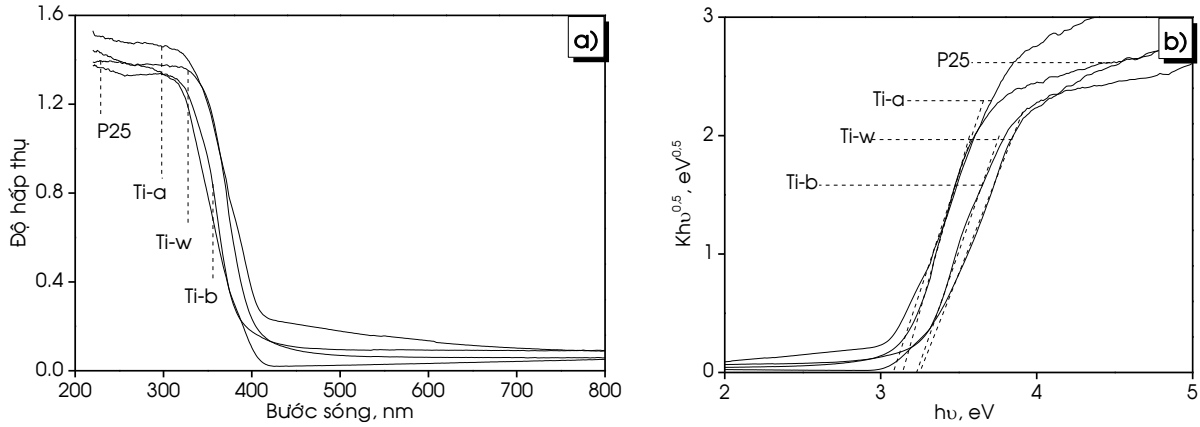
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác TiO₂ thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng IV theo phân loại IUPAC (Hình 3.9a). Đồ thị có một vòng trễ ở áp suất tương đối $P/P_0 > 0,45$, đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình [173]. Giai đoạn đầu đến $P/P_0 = 0,45$ của đường đẳng nhiệt hấp phụ là giai đoạn hấp phụ đơn lớp-đa lớp. Trong giai đoạn này, nhánh hấp phụ và giải hấp trùng nhau, cho thấy tương tác chất bị hấp phụ-chất hấp phụ yếu hơn tương tác chất bị hấp phụ-chất bị hấp phụ. Dạng song song của các nhánh hấp phụ-giải hấp trong vùng áp suất cao ($P/P_0 > 0,45$) cho thấy, mao quản của vật liệu có dạng hình trụ [174].



Hình 3.9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của hệ xúc tác TiO₂.

Sự phân bố đường kính lỗ xốp của các xúc tác được thể hiện ở Hình 3.9b. Đường kính trung bình lỗ xốp trên các xúc tác có giá trị xấp xỉ nhau khoảng 2 nm, lớn hơn nhiều so với kích thước phân tử của CA (0,499 nm×0,945 nm) [175]. Do đó phân tử

CA có thể khuếch tán vào sâu trong lỗ xốp và tận dụng được bề mặt nội của TiO₂.



Hình 3.10. Phổ tán xạ DRS (a) và đồ thị Tauc (b) của hệ xúc tác TiO₂.

Hình 3.10 thể hiện phổ phản xạ khuếch tán và đồ thị Tauc của các xúc tác TiO₂. Giá trị năng lượng vùng cấm của các xúc tác Ti-a, Ti-w, Ti-b và P25 xác định từ đồ thị Tauc lần lượt là 3,08; 3,14; 3,23 và 3,25 eV, tương ứng với bước sóng ánh sáng hấp thụ là 402,6; 394,9; 383,9 và 381,5 nm. Từ kết quả thu được cho thấy, tăng độ acid của môi trường tổng hợp, năng lượng vùng cấm giảm. Năng lượng vùng cấm của các TiO₂ dao động trong khoảng 3,08–3,23 eV, thấp hơn TiO₂ P25 thương mại (3,25 eV), do đó các xúc tác tổng hợp đều hấp thụ ánh sáng trong vùng UV.

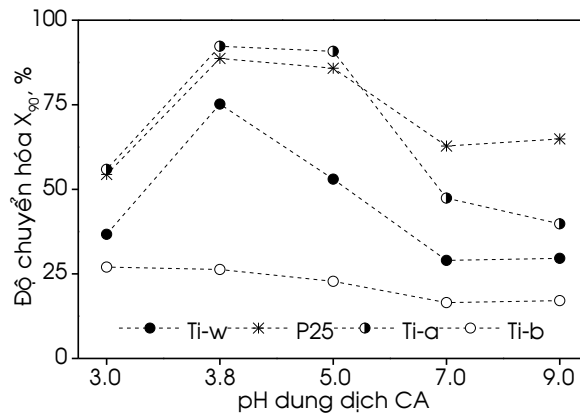
Kết quả thu được cho thấy pH dung dịch sử dụng trong tổng hợp TiO₂ có ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần pha, tính chất bề mặt, tính chất quang và giá trị PZC của TiO₂. Môi trường tổng hợp cũng thể hiện ảnh hưởng đến năng lượng vùng cấm và kích thước lỗ xốp nhưng không nhiều. Trong phương pháp thủy nhiệt, bằng cách điều chỉnh pH của môi trường tổng hợp có thể tổng hợp được TiO₂ với thành phần pha khác nhau: từ 100% anatase đến hỗn hợp anatase : brookite : rutile với các tỉ lệ khác nhau và thậm chí đến 100% brookite. Môi trường tổng hợp không chỉ tạo ra TiO₂ với các pha khác nhau mà còn làm thay đổi đáng kể các tính chất lý-hóa như: diện tích bề mặt riêng, kích thước tinh thể, giá trị PZC, năng lượng vùng cấm, sự hiện diện của nhóm OH trên bề mặt xúc tác. Đây được xem là nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau về hoạt tính quang xúc tác của các TiO₂ tổng hợp. Trong các xúc tác TiO₂, Ti-a được tổng hợp trong môi trường acid, có năng lượng vùng cấm thấp nhất, kích thước hạt nhỏ nhất và trong thành phần có sự hiện diện cả ba dạng pha của TiO₂ (anatase, rutile và brookite), được xem là những yếu tố tạo nên hoạt tính quang xúc tác cao của xúc tác Ti-a. Xúc tác Ti-w tổng hợp trong môi trường nước có lợi thế về mặt môi trường, đồng thời có kích thước hạt nhỏ nhất và diện tích bề mặt riêng cao nhất, thuận lợi cho việc tổng hợp

xúc tác dị thể. Tuy nhiên, xúc tác Ti-w có thành phần pha 100% anatase, PZC trung tính và năng lượng vùng cấm đứng thứ hai sau xúc tác Ti-a, nên sẽ có hoạt tính quang xúc tác thấp hơn so với xúc tác Ti-a.

3.1.3. Hoạt tính của hệ xúc tác TiO_2

Kết quả khảo sát sự hấp phụ khi không có sự chiếu sáng và sự quang phân của CA cho thấy, lượng CA hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và bị phân hủy bởi tia UV (không có chất xúc tác) trên tất cả các chất xúc tác là không đáng kể. Do đó, sự giảm nồng độ CA trong dung dịch phản ứng xem như chính là hoạt tính quang xúc tác của các chất xúc tác trong quá trình phân hủy CA.

Hiệu suất chuyển hóa các chất ô nhiễm khó phân hủy trên các xúc tác quang được quyết định bởi các yếu tố bên trong (thành phần và tính chất của xúc tác) và yếu tố bên ngoài (điều kiện phản ứng). Hoạt tính của các xúc tác tổng hợp ở các môi trường khác nhau ở các giá trị pH đầu của dung dịch CA được thể hiện ở Hình 3.11, Bảng 3.8 và các phụ lục 3.5–3.9. Kết quả cho thấy, thành phần pha của các xúc tác ảnh hưởng đến hoạt tính quang. Xúc tác Ti-w với sự hiện diện của 100% anatase và xúc tác Ti-b chỉ có sự hiện diện của pha brookite với hoạt tính quang thấp so với xúc tác có sự hiện diện của hỗn hợp pha: Ti-a (anatase/brookite/rutile) và P25 (anatase/rutile). Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Bacsá, sự hiện diện của hỗn hợp pha anatase/rutile tăng cường hoạt tính xúc tác so với sự hiện diện của một dạng pha đơn thuần [176, 177]. Theo tác giả Radko, có sự chuyển electron diễn ra trong các pha hỗn hợp làm tăng sự phân chia điện tích và kéo dài thời gian tái kết hợp giữa electron với lỗ trống đối với trường hợp có sự hiện diện của hỗn hợp pha [178]. Ngoài ra, xúc tác Ti-a tổng hợp trong môi trường acid có kích thước hạt và năng lượng vùng cấm nhỏ hơn so với các xúc tác P25, Ti-w và Ti-b, nên hoạt tính quang xúc tác cao hơn [179]. Bên cạnh đó, số lượng nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác Ti-a cao hơn (Hình 3.5c) và PZC thấp, do đó mật độ proton H^+ cao hơn cũng góp phần làm tăng cường hoạt tính quang của xúc tác Ti-a [180]. Trong các TiO_2 tổng hợp, xúc tác Ti-w có hoạt tính đứng thứ hai, sau xúc tác Ti-a do có năng lượng vùng cấm cao hơn, thành phần đơn pha 100% anatase. Hoạt tính quang thấp nhất của xúc tác Ti-b là do trong thành phần chỉ chứa pha brookite hoạt tính thấp và kích thước tinh thể lớn nhất. Mặt khác, giá trị PZC của xúc tác Ti-b cao nhất (PZC = 8,0), do đó mật độ proton H^+ nhỏ dẫn đến hoạt tính quang thấp nhất.



Hình 3.11. Hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 ở pH khác nhau (điều kiện phản ứng:

$C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,0\text{--}9,0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $C_{\text{CA}} = 50 \text{ mg/L}$).

Bên cạnh tính chất xúc tác, điều kiện phản ứng cũng ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác. Giá trị pH đầu của dung dịch CA ảnh hưởng đến hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 . Quy luật chung của các xúc tác Ti-a, Ti-w và P25 là độ chuyển hóa CA tăng khi tăng pH dung dịch từ 3,0 lên 3,8, sau đó giảm khi tiếp tục tăng pH dung dịch đến 5,0; 7,0 và 9,0. Trong khi đó, xúc tác Ti-b vừa có hoạt tính rất thấp vừa có độ chuyển hóa CA giảm liên tục khi tăng pH của dung dịch CA. Ở pH cao, cả CA và bề mặt của xúc tác cùng tích điện âm nên cản trở quá trình hấp phụ CA trên bề mặt các xúc tác. Ở độ pH thấp hơn giá trị $\text{pK}_a = 4,44$, CA được proton hóa và đóng vai trò như chất hoạt động bề mặt cation; do đó, CA hấp phụ thuận lợi trên bề mặt tích điện âm, dẫn đến hoạt tính xúc tác cao. Ở pH cao hơn 4,44, cả CA và bề mặt TiO_2 được tích điện âm dẫn đến sự đẩy nhau giữa bề mặt TiO_2 và CA, không thuận lợi cho sự hấp phụ. Mặt khác ở giá trị $\text{pH} = 3,0$, các phân tử CA tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử gây cản trở cho sự hấp phụ CA trên bề mặt xúc tác dẫn đến độ chuyển hóa CA thấp [67, 175]. Ngoài ra, có sự khác biệt về hoạt tính quang của xúc tác Ti-a so với xúc tác P25. Ở $\text{pH} = 3,0$; 3,8 và 5,0, hoạt tính xúc tác quang của $\text{Ti-a} > \text{P25} > \text{Ti-w} > \text{Ti-b}$. Trái lại, thứ tự hoạt tính quang của $\text{P25} > \text{Ti-a} > \text{Ti-w} > \text{Ti-b}$ ở $\text{pH} = 7,0$ và 9,0. Kết quả thu được có thể liên quan đến giá trị PZC của các xúc tác. Với giá trị PZC là 3,2 nên ở $\text{pH} = 7,0$ và 9,0 bề mặt xúc tác Ti-a tích điện âm nhiều hơn so với xúc tác P25 có giá trị PZC là 4,6. Ở giá trị pH dung dịch 3,8 và 5,0, xúc tác Ti-a tích điện dương, trong khi chất xúc tác P25 mang điện tích âm hoặc trung tính. Do đó, sự hấp phụ của anion CA trên xúc tác Ti-a cao hơn trên xúc tác P25 dẫn đến độ chuyển hóa CA cao hơn. Kết quả thu được cũng cho thấy hoạt tính quang của xúc tác pha hỗn hợp với thành phần chủ yếu anatase thay đổi ít khi pH môi trường thay đổi. Khi pH dung dịch tăng từ 3,8 đến 9,0, độ chuyển

hóa CA giảm 1,4 lần trên chất xúc tác P25 (86,4% anatase : 13,6% rutile) và 2,3 lần trên xúc tác Ti-a (61,3% anatase : 20,7% brookite : 18,0% rutile).

Bảng 3.7. Độ chuyển hóa X_{90} của các xúc tác TiO_2 ở pH khác nhau (điều kiện phản ứng: $C_{cat} = 0,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,0–9,0, T = 25 °C và $C_{CA} = 50$ mg/L).

Xúc tác	Độ chuyển hóa X_{90} , %				
	pH = 3,0	pH = 3,8	pH = 5,0	pH = 7,0	pH = 9,0
P25	54,4	88,7	85,8	62,8	64,9
Ti-a	55,9	92,3	90,8	47,4	39,8
Ti-w	36,7	75,2	53,0	35,5	29,6
Ti-b	27,0	26,3	22,8	16,5	17,1

Tóm lại, môi trường thủy nhiệt có thể kiểm soát thành phần pha, đặc tính lý-hóa và hoạt tính của xúc tác quang của vật liệu TiO_2 . Các xúc tác TiO_2 được điều chế trong môi trường base có hoạt tính quang xúc tác thấp là do diện tích bề mặt riêng thấp và sự hiện diện của nhóm OH trên bề mặt xúc tác. Hoạt tính quang của xúc tác với pha hỗn hợp (anatase : brookite : rutile) tốt là do diện tích bề mặt riêng cao, kích thước hạt nhỏ và mật độ nhóm OH trên bề mặt xúc tác cao; có thể được tổng hợp bằng cách thủy nhiệt trong môi trường acid. Quá trình quang oxy hóa CA diễn ra thuận lợi trong môi trường acid. Khi tăng độ acid của môi trường phản ứng, hoạt tính quang xúc tác của mẫu TiO_2 tăng với các mức độ khác nhau tùy thuộc vào thành phần pha của TiO_2 . Hoạt tính của xúc tác Ti-a cao hơn so với xúc tác P25 thương mại trong môi trường acid. Ngược lại, trong môi trường trung tính hoặc base, xúc tác P25 có hoạt tính cao hơn so với xúc tác Ti-a. Từ các kết quả thu được cho thấy, thành phần pha và diện tích bề mặt của xúc tác TiO_2 có thể điều chỉnh bằng phương pháp thủy nhiệt.

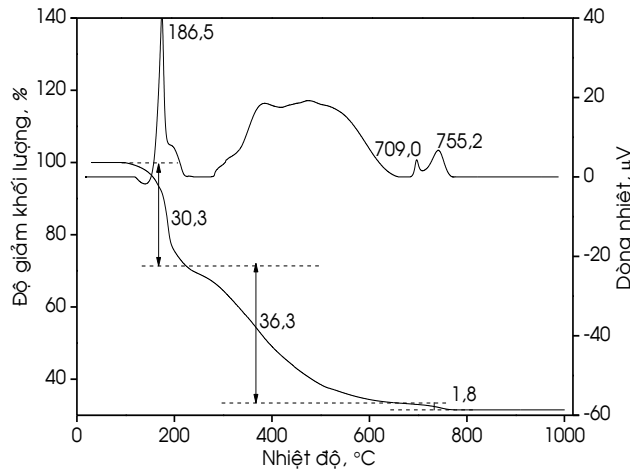
3.2. Hệ xúc tác titanate MTO

3.2.1. Xúc tác pseudobrookite Al_2TiO_5 (ATO)

3.2.1.1. Tổng hợp xúc tác ATO

Giản đồ TG-TGA (Hình 3.12) mô tả quá trình phân hủy của gel Al_2TiO_5 tổng hợp được khi nung cách thủy ở 60 °C trong 24 h. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng cho thấy, có 3 giai đoạn mất khối lượng. Giai đoạn mất khối lượng đầu tiên xảy ra khi gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 200 °C, xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt cực đại tại nhiệt độ 186,5 °C kèm theo sự giảm khối lượng 30,3% tương ứng với quá trình bay hơi nước trên bề mặt của gel. Giai đoạn mất khối lượng thứ hai diễn ra ở khoảng nhiệt độ 200–600 °C kèm theo sự giảm khối lượng 36,3% do xảy ra quá trình dehydrate hóa

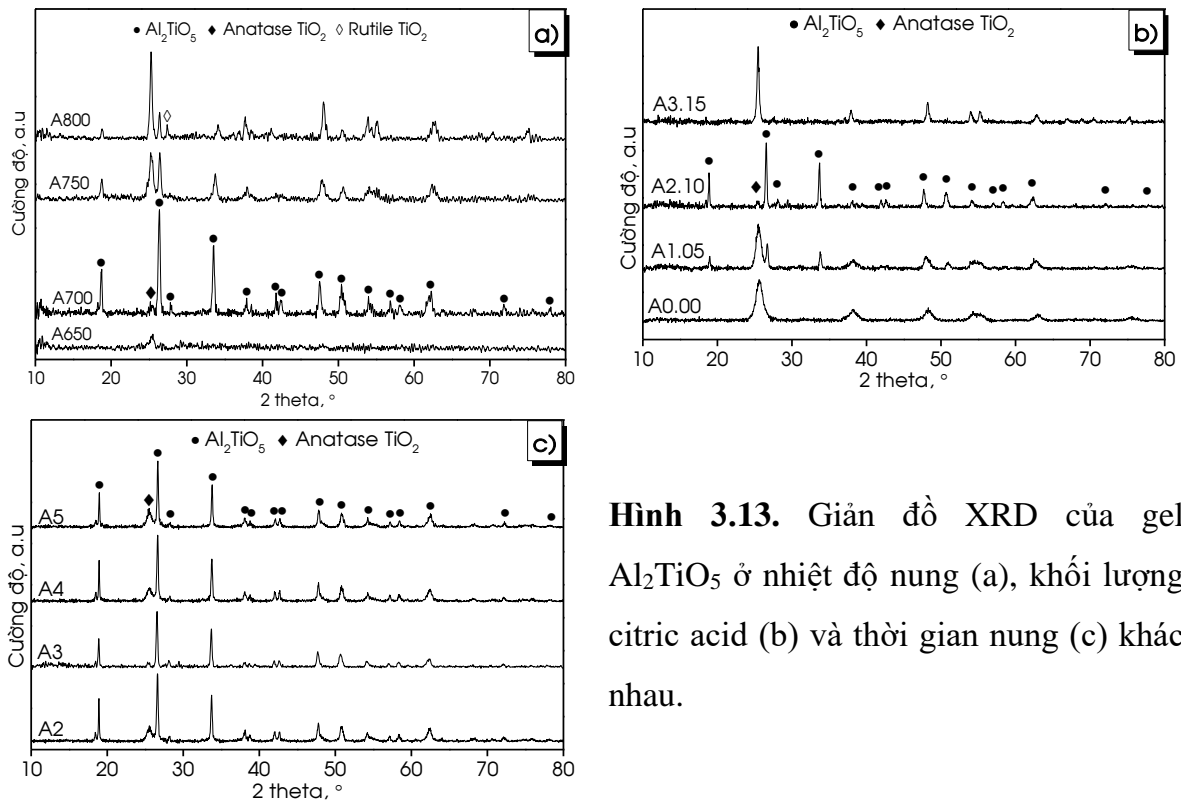
Ti(OH)₄-AlOOH và phân hủy nitrate giải phóng O₂, NO₂ [181]. Từ 600 °C trở đi trên đường cong TGA xuất hiện 2 đỉnh tỏa nhiệt ở 709,0 và 755,2 °C kèm theo sự giảm khối lượng là 1,8%. Đỉnh thứ nhất ở 709,0 °C ứng với sự tinh thể hóa của Al₂TiO₅ vô định hình và đỉnh thứ hai ở 755,2 °C đặc trưng cho sự phân hủy Al₂TiO₅ thành TiO₂. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Jiang, đỉnh TGA ở khoảng 724 °C ứng với sự tinh thể hóa của Al₂TiO₅ và không có sự giảm khối lượng. Kết quả cho thấy, hầu hết các chất bị phân huỷ ở nhiệt độ thấp hơn 760 °C [182]. Tổng khối lượng của mẫu giảm khoảng 68,4% khi nung từ nhiệt độ phòng đến 760 °C.



Hình 3.12. Giảm đồ TG-TGA của gel Al₂TiO₅.

Giản đồ XRD (Hình 3.13a) mô tả sự hiện diện của các pha tinh thể tạo thành từ các gel ATO được nung ở các nhiệt độ khác nhau (600–800 °C) trong 3 h. Không có pha tinh thể của Al₂TiO₅ được hình thành ở mẫu được nung ở 600 °C (mẫu A600) và 650 °C (mẫu A650). Trong khoảng nhiệt độ nung 600–650 °C, chỉ xuất hiện pha anatase TiO₂ với cường độ thấp ở $2\theta = 25,2^\circ$. Tăng nhiệt độ nung lên 700 °C (mẫu A700) thu được mẫu giàu ATO với đỉnh đặc trưng mạnh nhất ở $2\theta = 26,6^\circ$ và lượng anatase TiO₂ không đáng kể. Khi tăng nhiệt độ nung lên 750 °C (mẫu A750) và 800 °C (mẫu A800), cường độ của các tín hiệu đặc trưng cho pha tinh thể Al₂TiO₅ giảm, đồng thời cường độ tín hiệu của pha anatase TiO₂ tăng. Ngoài ra, pha rutile của TiO₂ hình thành trên mẫu A800, được cho là do sự phân hủy của Al₂TiO₅ [140]. Kết quả XRD hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích TGA: nhiệt độ nung tốt nhất cho quá trình tổng hợp xúc tác Al₂TiO₅ được chọn có giá trị là 700 °C. Nhiệt độ tạo tinh thể trong nghiên cứu hiện tại thấp hơn nhiều so với kết quả trong nghiên cứu của nhóm tác giả Sobhani và Azarniya [140, 141]. Theo đó, mẫu Al₂TiO₅ được tổng hợp từ tiền chất AlCl₃ và Ti(C₄H₉O)₄ vẫn vô định hình sau khi nung ở 700 °C và nanocomposite giàu

Al_2TiO_5 được tạo thành ở nhiệt độ nung cao (900–950 °C) [140, 141]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, có thể tổng hợp được Al_2TiO_5 ở nhiệt độ tương đối thấp, có lợi về mặt năng lượng.



Hình 3.13. Giản đồ XRD của gel Al_2TiO_5 ở nhiệt độ nung (a), khối lượng citric acid (b) và thời gian nung (c) khác nhau.

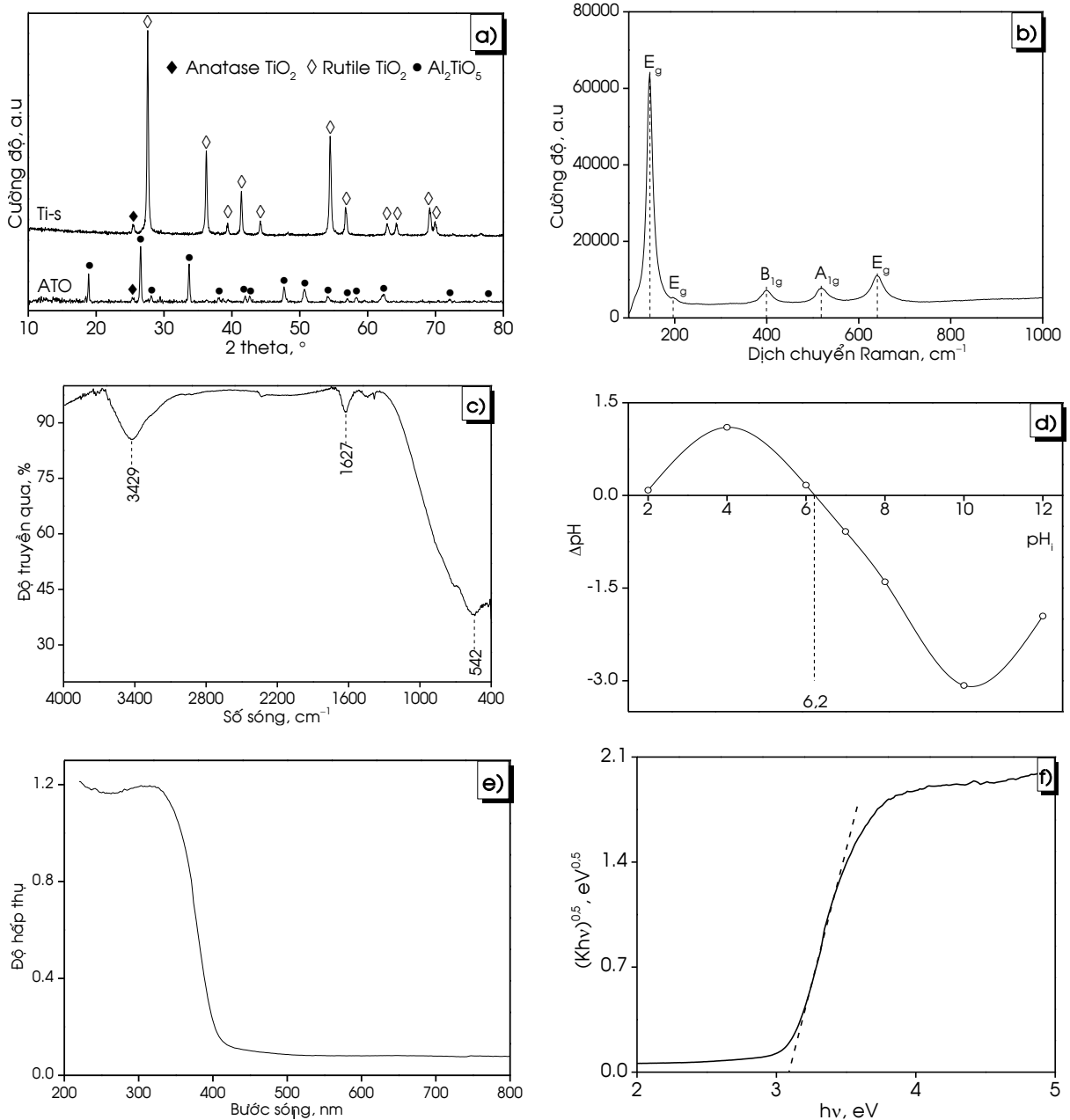
Giản đồ XRD của các mẫu được tổng hợp với các khối lượng citric acid khác nhau được minh họa trong Hình 3.13b. Kết quả cho thấy, khi không có citric acid (mẫu A0.00) pha pseudobrookite Al_2TiO_5 không tạo thành, mà chỉ xuất hiện TiO_2 anatase. Pha tinh thể Al_2TiO_5 bắt đầu xuất hiện trên mẫu A1.05 với sự hiện diện của 1,05 g citric acid. Với khối lượng 2,10 g citric acid sử dụng trong quá trình tổng hợp thu được mẫu A2.10 giàu pha Al_2TiO_5 . Khi tiếp tục tăng khối lượng citric acid lên giá trị 3,15 g (mẫu A3.15) pha Al_2TiO_5 biến mất, đồng thời xuất hiện pha anatase TiO_2 . Trong quá trình tổng hợp, citric acid đóng vai trò là tác nhân tạo phức tránh sự thủy phân của cation Ti^{4+} và Al^{3+} thông qua liên kết hydro với nhóm OH và COOH. Tuy nhiên, khi dư citric acid, các cation trong dung dịch tạo phức, không thuận lợi cho sự tạo thành pha perovskite [183, 184]. Dựa vào kết quả thu được từ giản đồ XRD, khối lượng citric acid tốt nhất cho quá trình tổng hợp xúc tác được chọn có giá trị là 2,10 g.

Hình 3.13c là giản đồ XRD của mẫu Al_2TiO_5 nung ở 700 °C trong khoảng thời gian khác nhau. Các xúc tác thu được đều có các đỉnh đặc trưng cho pha Al_2TiO_5 , trong đó cường độ đỉnh anatase của TiO_2 trên các mẫu A2, A4 và A5 tương ứng với thời gian nung 2, 4 và 5 h cao hơn mẫu A3 được nung ở 3 h. Từ kết quả thu được cho

thấy, mẫu A3 nung trong 3 h giàu pha pseudobrookite Al_2TiO_5 nhất. Vì vậy, thời gian nung tốt nhất cho quá trình tổng hợp xúc tác là 3 h.

Từ kết quả thu được, perovskite Al_2TiO_5 được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel với khối lượng citric acid là 2,10 g ở nhiệt độ nung $700\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 h và được ký hiệu là ATO.

3.2.1.2. Tính chất của xúc tác ATO



Hình 3.14. Giảm đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c), đồ thị xác định điện tích (d), phổ tán xạ (e) và đồ thị Tauc (f) của xúc tác ATO.

Xúc tác TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở cùng điều kiện tổng hợp với xúc tác ATO, được ký hiệu là Ti-s: hòa tan 2,10 g citric acid trong 5,0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ thu được dung dịch. Tiếp tục, thêm từ từ từng giọt TTIP vào dung dịch thu

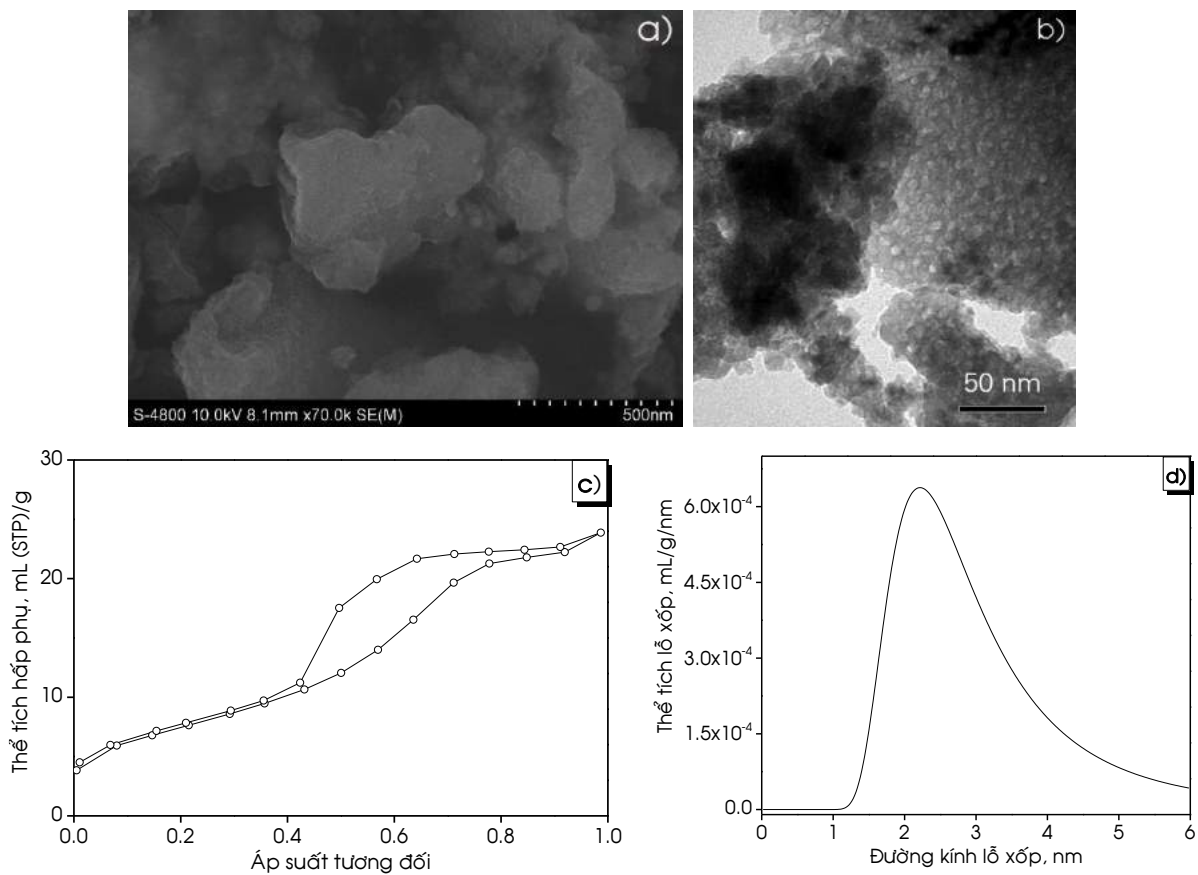
được đến khi hết 3,0 mL và khuấy trong 60 min thu được gel. Sau đó, nung cách thủy gel ở 60 °C trong 12 h thu được chất rắn. Cuối cùng, nung chất rắn thu được ở 700 °C trong 3 h thu được xúc tác Ti-s. Giảm đồ XRD của xúc tác ATO và Ti-s được trình bày trong Hình 3.14a. Giảm đồ XRD của mẫu ATO cho thấy các đỉnh đặc trưng cho pha pseudobrookite Al_2TiO_5 xuất hiện ở $2\theta = 18,9; 26,6; 28,1; 33,7; 38,0; 42,0; 42,6; 47,7; 50,7; 58,3; 62,4; 67,9$ và $72,1^\circ$ (JCPDS 26-0040) với cường độ đỉnh cao nhất ở góc $2\theta = 26,6^\circ$. Kích thước tinh thể của Al_2TiO_5 được tính theo phương trình Scherrer tại $2\theta = 26,6^\circ$ là 33,6 nm. Ngoài ra, còn xuất hiện pha anatase TiO_2 ở góc $2\theta = 25,2^\circ$. Sự tồn tại pha TiO_2 anatase được khẳng định bởi sự xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng trên phổ Raman của xúc tác ATO (Hình 3.14b). Dao động hóa trị E_g của liên kết O-Ti-O xuất hiện ở 145, 195 và 641 cm^{-1} ; dao động uốn đối xứng B_{1g} của liên kết O-Ti-O xuất hiện ở 399 cm^{-1} và dao động uốn bất đối xứng A_{1g} của liên kết O-Ti-O xuất hiện ở 520 cm^{-1} [185]. Trên mẫu Ti-s, bên cạnh các đỉnh cường độ mạnh đặc trưng cho pha rutile còn xuất hiện pha anatase TiO_2 . Sự hiện diện chủ yếu pha rutile TiO_2 trên mẫu Ti-s do sự chuyển từ pha anatase sang rutile ở nhiệt độ cao [186].

Phổ FTIR được sử dụng để xác minh sự hiện diện của các nhóm chức hóa học trong cấu tạo của xúc tác ATO (Hình 3.14c). Kết quả cho thấy, có sự xuất hiện dao động kéo giãn của nhóm OH trên bề mặt xúc tác ở vùng $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ với đỉnh cực đại ở 3422 cm^{-1} , và đỉnh ở 1624 cm^{-1} là dao động đặc trưng cho nhóm OH của nước hấp phụ lên bề mặt. Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của các liên kết Ti-O và Al-O tại dải sóng hấp thụ ở $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [171]. Sự hiện diện của nhóm OH trên bề mặt cho phép dự đoán xúc tác có hoạt tính quang tốt nhờ vào sự hình thành gốc tự do hydroxyl và giảm khả năng tái tổ hợp electron với lỗ trống, góp phần tăng cường hoạt tính xúc tác [187]. Không có sự xuất hiện đỉnh ở 1700 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động C-O của nhóm COOH trong phân tử citric acid [188], cho thấy không còn citric acid trong mẫu ATO. Sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i của xúc tác ATO được trình bày trong Hình 3.14d. Kết quả cho thấy điểm đẳng điện của xúc tác ATO trong nghiên cứu này có giá trị là 6,2. Ở giá trị pH lớn hơn 6,2, bề mặt xúc tác tích điện âm, ngược lại khi pH dung dịch có giá trị bé hơn 6,2 bề mặt xúc tác sẽ tích điện dương.

Phổ DRS ở Hình 3.14e cho thấy, xúc tác ATO hấp thụ ánh sáng trong vùng UV ở bước sóng 389,9 nm. Dựa vào đồ thị Tauc (Hình 3.14f), năng lượng vùng cấm của ATO được xác định có giá trị là 3,18 eV, thấp hơn nhiều so với kết quả thu được của

nhóm tác giả Afouxenidis với $E_g = 4,5$ eV nhưng cao hơn giá trị được nhóm tác giả Bakhshandeh công bố [114, 189]. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Bakhshandeh, giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu phụ thuộc vào nhiệt độ nung và có giá trị khoảng 2,89–3,75 eV tương ứng với nhiệt độ nung khoảng 850–1000 °C [114]. Rõ ràng, trong nghiên cứu hiện tại, bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ tương đối thấp (700 °C) đã tổng hợp thành công vật liệu giàu ATO có năng lượng vùng cấm phù hợp là một chất bán dẫn và có thể được kích hoạt bởi tia UV sử dụng như xúc tác quang.

Hình thái bề mặt của xúc tác ATO được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Hình 3.15a) và hiển vi điện tử truyền qua TEM (Hình 3.15b). Ảnh SEM cho thấy, ở mẫu ATO các mảng lớn tạo thành, có bề mặt gồ ghề với kích thước dao động khoảng 100–900 nm. Ảnh TEM cho thấy, ATO cấu tạo từ các hạt có kích thước khoảng 5–10 nm liên kết với nhau thành các khối lớn có dạng hình trái bắp. Có thể giả định rằng trong môi trường citric acid các hạt ATO kích thước nano được hình thành và kết tụ lại với nhau trong quá trình nung ở nhiệt độ cao.



Hình 3.15. Ảnh SEM (a), TEM (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (c) và phân bố kích thước lỗ xốp (d) của xúc tác ATO.

Diện tích bề mặt riêng của xúc tác ATO được xác định qua đường đẳng nhiệt hấp

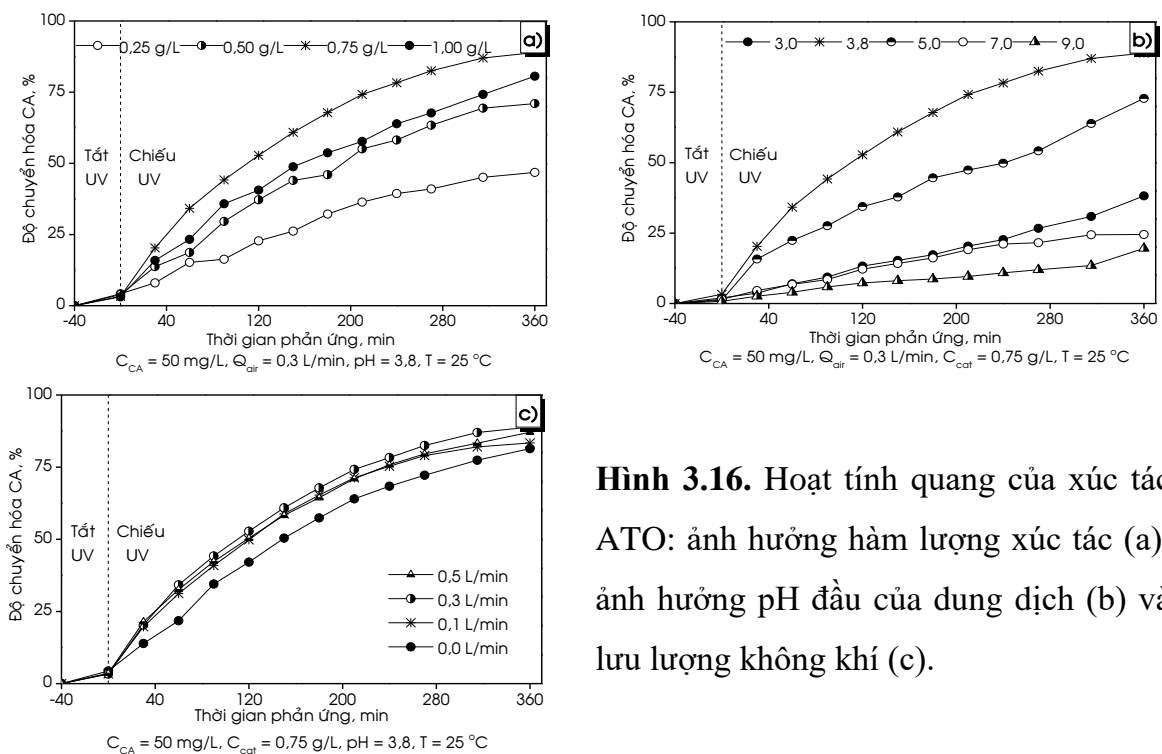
phụ khí N₂ và kết quả được trình bày trong Hình 3.15c. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác ATO thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng IV theo phân loại IUPAC. Đồ thị có một vòng khuyết đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản ở áp suất tương đối trên 0,4 và có đoạn nằm ngang ở cuối đường đẳng nhiệt hấp phụ, cho thấy đây là vật liệu mao quản trung bình và không có mao quản lớn. Các hạt xúc tác ATO có đường kính lỗ xốp trung bình là 2,16 nm (Hình 3.15d), thuận lợi cho CA khuếch tán vào bên trong lỗ xốp. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác ATO được tính theo mô hình BET với giá trị là 26,8 m²/g (Bảng 3.9).

Bảng 3.8. Kích thước hạt (d_{TEM}), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (V_{pore}), đường kính lỗ xốp (d_{pore}), kích thước hạt (d_{par}), kích thước trung bình tinh thể (d_{cry}) năng lượng vùng cấm (E_g), bước sóng hấp phụ (λ) và điểm đẳng điện (PZC) của xúc tác ATO.

Xúc tác	d_{par} , nm	d_{cry} , nm	S_{BET} , m ² /g	V_{pore} , mL/g	d_{pore} , nm	E_g , eV	λ , nm	PZC
ATO	5–10	33,6	26,8	0,028	2,16	3,18	389,9	6,2

3.2.1.3. Hoạt tính của xúc tác ATO

Kết quả khảo sát hoạt tính của xúc tác ATO ở hàm lượng xúc tác, pH đầu của dung dịch và lưu lượng không khí khác nhau được trình bày lần lượt ở các phụ lục 3.10–3.12. Hình 3.16 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác ATO, pH dung dịch và lưu lượng không khí đến hoạt tính phân hủy CA.



Hình 3.16. Hoạt tính quang của xúc tác ATO: ảnh hưởng hàm lượng xúc tác (a), ảnh hưởng pH đầu của dung dịch (b) và lưu lượng không khí (c).

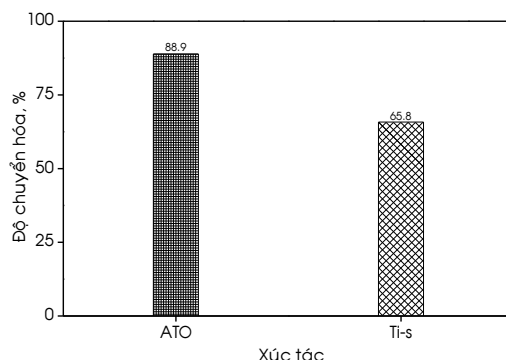
Kết quả khảo sát cho thấy, hàm lượng xúc tác phù hợp nhất cho phản ứng phân hủy CA là 0,75 g/L (Hình 3.16a). Khi tăng hàm lượng xúc tác từ 0,25 lên 0,75 g/L độ chuyển hóa CA sau 360 min tăng từ 46,8 lên 88,9%. Tuy nhiên, tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác lên 1,00 g/L độ chuyển hóa CA giảm còn 80,6%. Khi hàm lượng xúc tác tăng diện tích bề mặt tiếp xúc và số tâm hoạt động tăng, làm tăng độ chuyển hóa. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất xúc tác vượt qua ngưỡng tối ưu, lượng xúc tác dư làm tăng độ đục dung dịch, gây ra hiệu ứng chắn ánh sáng làm giảm hiệu quả phản ứng phân hủy CA [190].

Ảnh hưởng của pH đầu dung dịch CA đến hoạt tính quang trên xúc tác ATO được trình bày ở Hình 3.16b. Kết quả cho thấy, khi tăng pH từ 3,0 lên 3,8, độ chuyển hóa CA tăng từ 38,2 lên 88,9%. Nếu tiếp tục tăng độ pH ban đầu của dung dịch lần lượt lên các giá trị pH = 5,0; 7,0 và 9,0 độ chuyển hóa CA giảm dần và đạt 19,6% ở giá trị pH = 9,0. Qua đó, có thể kết luận giá trị pH tốt nhất cho phản ứng là 3,8. Theo Pirilä Minna [67], môi trường acid thuận lợi cho quá trình phân hủy các hợp chất của phenolic acid và dẫn xuất. Môi trường acid thuận lợi cho sự tạo thành gốc tự do hydroxyl HO[•]. Tuy nhiên, khi pH của dung dịch quá thấp, sự tạo thành gốc tự do hydroxyl HO[•] không thuận lợi. Ngoài ra, ở pH rất thấp (pH = 3,0) và nồng độ H⁺ cao CA tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử trung hòa gây khó khăn cho quá trình hấp phụ trên bề mặt xúc tác, ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả phân hủy CA [66].

Lưu lượng không khí là một trong các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của các quá trình quang hóa trên xúc tác bán dẫn. Hình 3.16c mô tả ảnh hưởng của lưu lượng không khí đến hoạt tính phân hủy CA trên xúc tác ATO. Kết quả cho thấy, khi không có không khí, độ chuyển hóa CA đạt 81,4% sau 360 min. Khi sục dòng không khí vào bình phản ứng với lưu lượng lần lượt 0,1 và 0,3 L/min độ chuyển hóa CA sau 360 min phản ứng (X_{360}) tăng và đạt giá trị lần lượt là 83,4 và 88,9%. Tuy nhiên, tiếp tục tăng lưu lượng không khí lên 0,5 L/min giá trị X_{360} giảm còn 87,1%. Trong phản ứng quang hóa, các phân tử O₂ có thể tham gia trực tiếp vào các quá trình oxy hóa-khử, hình thành các gốc tự do HO[•] và OO^{•-}. Các gốc tự do sinh ra sẽ trực tiếp oxy hóa chất ô nhiễm làm tăng tốc độ phản ứng. Ngoài ra, các phân tử O₂ có thể bắt giữ các electron góp phần ngăn chặn quá trình tái tổ hợp của các electron với lỗ trống qua đó giúp ổn định hoạt tính xúc tác [191]. Do đó, khi lưu lượng không khí tăng sẽ làm cho quá trình phân hủy các chất hữu cơ xảy ra nhanh. Tuy nhiên khi lưu lượng không khí

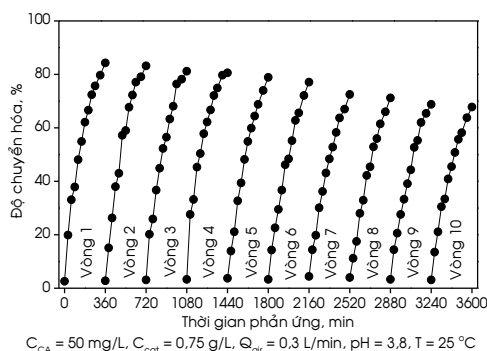
cao sẽ xảy ra hiện tượng tạo bọt và cản trở quá trình hấp thu ánh sáng UV của hệ phản ứng, làm giảm hiệu quả của phản ứng [192]. Lưu lượng không khí tốt nhất cho phản ứng phân hủy CA trên xúc tác ATO có giá trị là 0,3 L/min. Khi không có không khí, quá trình phân hủy CA vẫn diễn ra dưới sự hiện diện của các gốc tự do khác như HO^\bullet tạo thành từ sự hiện diện nước hấp phụ và/hoặc nhóm OH trên bề mặt của xúc tác hoặc lỗ trống. Đây được xem là nhân tố quan trọng và có vai trò quyết định hoạt tính quang.

Từ các kết quả thu được, điều kiện phản ứng để đạt được độ chuyển hóa CA cao nhất trên xúc tác ATO như sau: hàm lượng xúc tác $C_{\text{cat}} = 0,75$ g/L, lưu lượng không khí $Q_{\text{air}} = 0,3$ L/min và $\text{pH} = 3,8$. Kết quả khảo sát hoạt tính của xúc tác ATO và Ti-s tiến hành ở điều kiện trên được trình bày lần lượt ở phụ lục 3.13. Kết quả so sánh ở Hình 3.17 cho thấy, độ chuyển hóa X_{360} trên xúc tác ATO cao gấp 1,4 lần so với xúc tác Ti-s (88,9% so với 65,8%).



Hình 3.17. Độ chuyển hóa CA sau 360 min phản ứng trên xúc tác ATO và Ti-s.

Khả năng tái sử dụng của xúc tác ATO được khảo sát ở các điều kiện tốt nhất và được trình bày ở phụ lục 3.14. Hình 3.18 cho thấy, xúc tác ATO có độ bền cao. Sau 10 vòng phản ứng, hiệu quả phân hủy CA chỉ giảm 16,5% từ 84,3 xuống 67,8%. Nguyên nhân là do sự thất thoát của xúc tác trong quá trình thu hồi, tách lấy xúc tác ra khỏi hệ để tiến hành các mẻ phản ứng tiếp theo [126].



Hình 3.18. Khả năng tái sử dụng của xúc tác ATO.

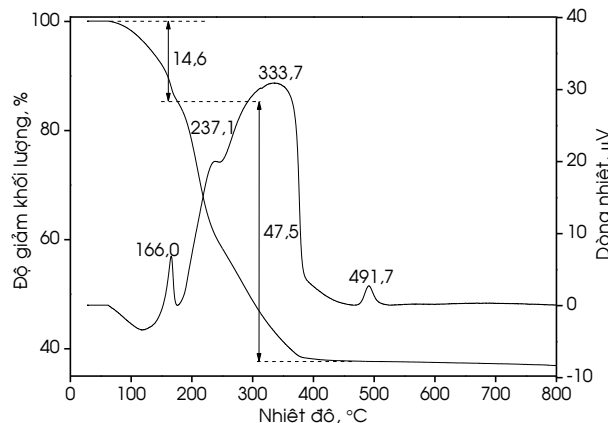
Tóm lại, xúc tác giàu pha Al_2TiO_5 có cấu trúc nano được tổng hợp bằng phương

pháp sol-gel từ tiền chất $AlCl_3$ và $Ti(C_3H_7O)_4$ với chất tạo phức citric acid nung ở $700^\circ C$ trong 3 h. Với năng lượng vùng cấm thu được là $3,18\text{ eV}$, ATO tổng hợp được sử dụng làm chất xúc tác quang trong quá trình phân hủy các chất ô nhiễm khó phân hủy. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng UV-A, xúc tác ATO đã phân hủy khoảng 90% CA sau 6 h và 50% sau 90 min phản ứng ($C_{cat} = 0,75\text{ g/L}$, $Q_{air} = 0,3\text{ L/min}$ và $pH = 3,8$). Ưu điểm lớn của xúc tác ATO là dễ dàng thu hồi và tái sử dụng: hoạt tính quang chỉ giảm khoảng 16,5% sau 10 vòng phản ứng. Trong khi việc thu hồi và tái sử dụng của P25 là rất khó khăn do khối lượng riêng nhỏ.

3.2.2. Xúc tác pseudobrookite Fe_2TiO_5 (FTO)

3.2.2.1. Tổng hợp xúc tác FTO

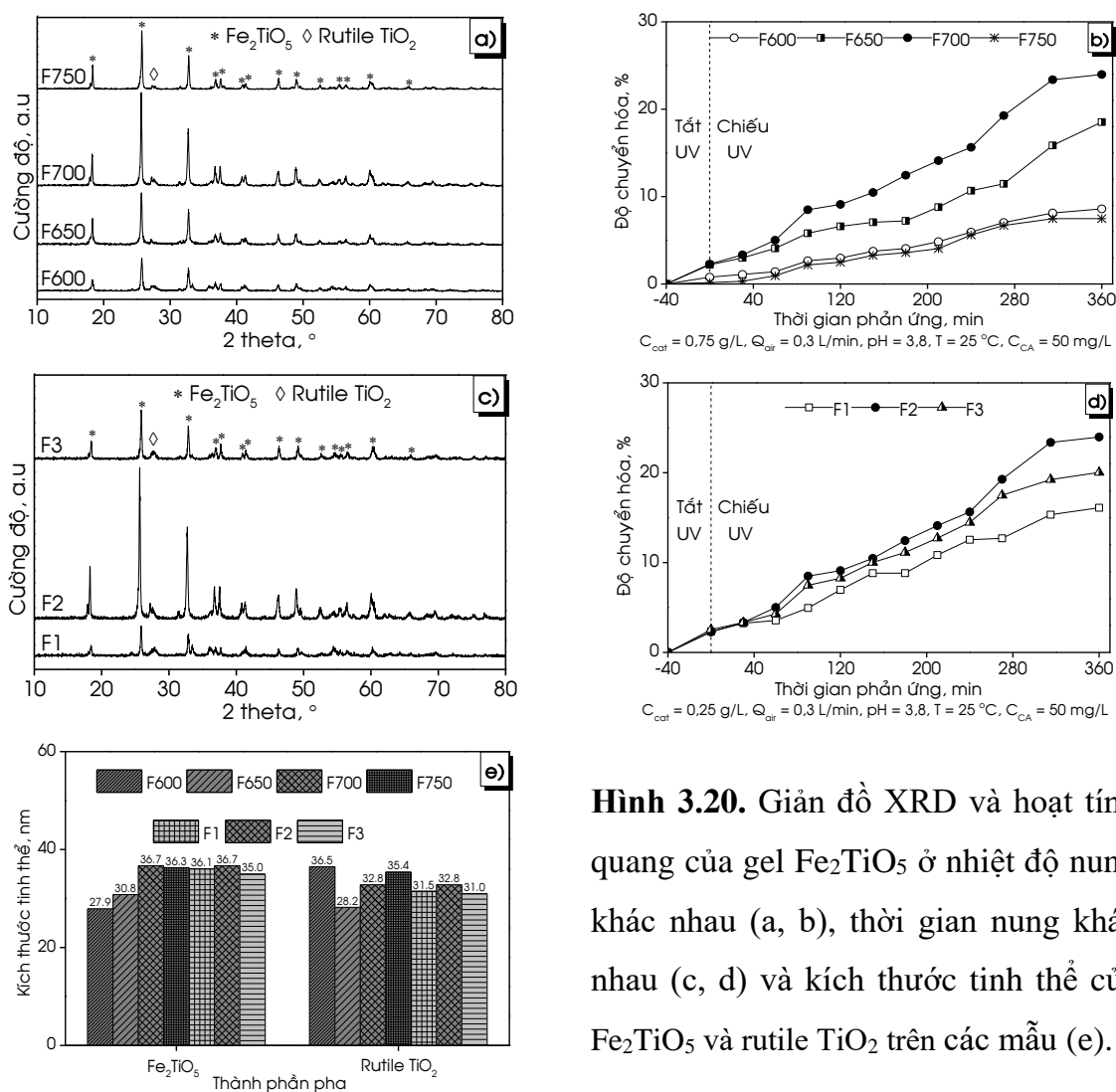
Giản đồ TG-TGA (Hình 3.19) mô tả quá trình phân hủy nhiệt của gel Fe_2TiO_5 thu được khi sấy cách thủy ở $60^\circ C$ trong 24 h. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng cho thấy, có 2 giai đoạn mất khối lượng. Giai đoạn mất khối lượng đầu tiên xảy ra khi gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến $180^\circ C$, xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt cực đại ở nhiệt độ $166,0^\circ C$ kèm theo sự giảm khối lượng 14,6% tương ứng với quá trình bay hơi nước trên bề mặt của gel. Giai đoạn mất khối lượng thứ hai diễn ra ở khoảng nhiệt độ $180\text{--}400^\circ C$ kèm theo sự giảm khối lượng 47,5% do sự đốt cháy các thành phần hữu cơ với sự xuất hiện của hai đỉnh tỏa nhiệt ở $237,1$ và $333,7^\circ C$ [110]. Từ $400^\circ C$ trở lên, đường cong TGA gần như nằm ngang, không kèm theo sự mất khối lượng và xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt ở $491,7^\circ C$ trên đường TDA. Từ kết quả thu được có thể thấy, sự tạo thành pha pseudobrookite Fe_2TiO_5 bắt đầu diễn ra ở khoảng $500^\circ C$.



Hình 3.19. Giản đồ TG-TGA của gel Fe_2TiO_5 .

Hình 3.20a, b thể hiện thành phần pha và hoạt tính quang của xúc tác Fe_2TiO_5 được nung ở nhiệt độ khác nhau. Giản đồ XRD (Hình 3.20a) cho thấy, trên các mẫu xúc tác đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pseudobrookite Fe_2TiO_5 ở $2\theta = 18,3$;

25,8; 32,7; 36,7; 37,4; 40,9; 41,4; 46,3; 49,0; 52,5; 55,5; 56,4 và 60,2° (JCPDS 87-1996). Ngoài ra, trên giản đồ XRD còn quan sát thấy sự xuất hiện của pha rutile ở $2\theta = 27,3; 36,1; 41,5; 54,5; 56,4; 61,9; 62,7; 68,4$ và 69,6° (JCPDS 21-1276) với cường độ yếu và không xuất hiện đỉnh đặc trưng cho Fe_2O_3 . Kết quả khảo sát hoạt tính của các xúc tác Fe_2TiO_5 nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở phụ lục 3.15. Hình 3.20b cho thấy, mẫu Fe_2TiO_5 nung ở 700 °C (mẫu F700) có hoạt tính tốt nhất cho phản ứng quang phân hủy CA so với các mẫu F600 và F650. Nguyên nhân là do pha tinh thể Fe_2TiO_5 tạo thành tốt hơn ở mẫu F700. Tuy nhiên, hoạt tính quang phân hủy thấp ở mẫu F750 được giải thích là do sự thiêu kết xúc tác đã diễn ra ở nhiệt độ cao. Vậy, nhiệt độ nung tốt nhất cho việc tổng hợp xúc tác là 700 °C.



Hình 3.20. Giản đồ XRD và hoạt tính quang của gel Fe_2TiO_5 ở nhiệt độ nung khác nhau (a, b), thời gian nung khác nhau (c, d) và kích thước tinh thể của Fe_2TiO_5 và rutile TiO_2 trên các mẫu (e).

Thành phần pha và hoạt tính quang của các mẫu xúc tác ở thời gian nung khác nhau được thể hiện ở Hình 3.20c, d. Giản đồ XRD (Hình 3.20c) cho thấy mẫu nung ở 700 °C trong 2 h (mẫu F2) có cường độ của các đỉnh đặc trưng cho tinh thể Fe_2TiO_5 mạnh nhất, nghĩa là độ tinh thể hóa cao nhất. Mẫu F2 cũng thể hiện hoạt tính tốt nhất

(Hình 3.20d). Kết quả hoạt tính của các xúc tác được trình bày ở phụ lục 3.16. Kết quả nghiên cứu cho thấy, để tạo thành tinh thể pseudobrookite Fe_2TiO_5 có độ tinh thể cao và hoạt tính quang phân hủy tốt nhất cần nung gel ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 h (mẫu F2). Xúc tác Fe_2TiO_5 có độ chuyển hóa X_{360} cao nhất, đạt 24,0% ở điều kiện phản ứng: $C_{\text{cat}} = 0,75\text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3\text{ L/min}$ và $\text{pH} = 3,8$.

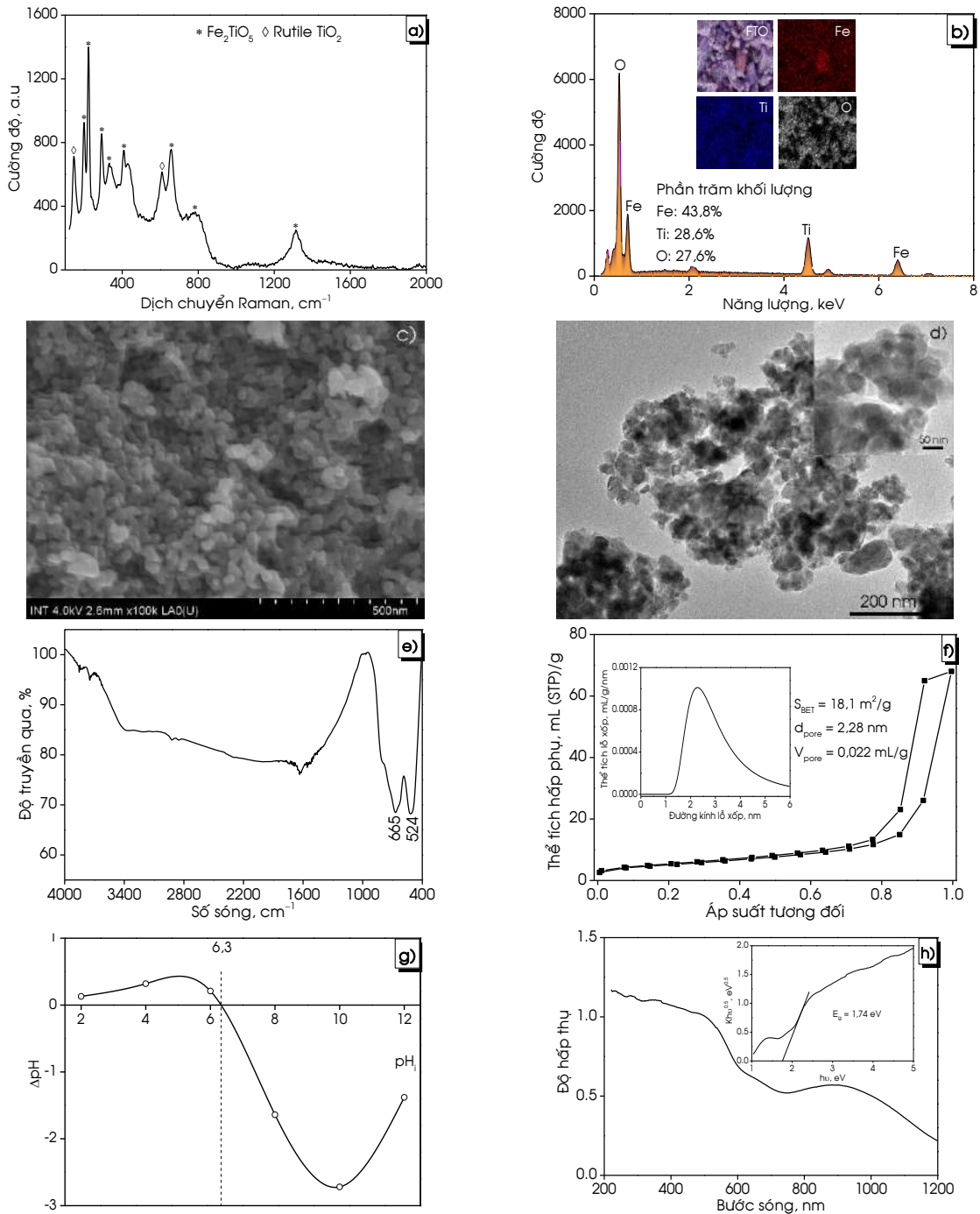
Dựa trên các mẫu XRD ở $2\theta = 25,8^\circ$ của pha pseudobrookite Fe_2TiO_5 và ở $2\theta = 27,3^\circ$ của pha rutile TiO_2 , kích thước tinh thể trung bình của chúng được tính theo công thức Scherrer và được thể hiện ở Hình 3.20e. Kết quả thu được cho thấy, kích thước tinh thể trung bình của Fe_2TiO_5 và rutile TiO_2 nằm trong khoảng 28–37 nm và 31–37 nm tùy thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung. Trong đó, mẫu nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 h có kích thước tinh thể Fe_2TiO_5 đạt 36,7 nm và 32,8 nm đối với rutile TiO_2 . Rõ ràng, nhiệt độ và thời gian nung ảnh hưởng đáng kể đến kích thước tinh thể của Fe_2TiO_5 . Kết quả cho thấy, chế độ nung thuận lợi nhất là $700\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 h, thấp hơn $50\text{ }^\circ\text{C}$ so với báo cáo trong nghiên cứu của nhóm tác giả Vasiljevic [117], thấp hơn nhiều so với nghiên cứu của nhóm tác giả Guo (nhiệt độ nung khoảng $1170\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$) [193] và thấp hơn đáng kể so với nhiệt độ nung trong phương pháp rắn giữa hematit và anatase ở $900\text{ }^\circ\text{C}$ [194]. Đây được xem là thuận lợi của phương pháp sol-gel trong nghiên cứu hiện tại cho việc tổng hợp pseudobrookite Fe_2TiO_5 . Vậy, điều kiện nung gel thích hợp được xác định là $700\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h. Mẫu xúc tác được ký hiệu là FTO và được khảo sát chi tiết tính chất ở phần tiếp theo.

3.2.2.2. Tính chất của xúc tác FTO

Phổ Raman của mẫu FTO được thể hiện ở Hình 3.21a. Từ kết quả Hình 3.21a cho thấy, sự tạo thành pha Fe_2TiO_5 trong trên xúc tác FTO được xác nhận bằng sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng ở 198, 224, 292, 332, 409, 659, 782 và 1315 cm^{-1} [195]. Ngoài ra, không xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Fe_2O_3 , chứng tỏ rằng Fe_2TiO_5 thu được có độ kết tinh cao với cấu trúc pha ổn định. Bên cạnh đó, có sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của pha rutile TiO_2 ở 147 và 611 cm^{-1} [160].

Hình ảnh EDX của xúc tác FTO phản ánh sự hiện diện của các nguyên tố Fe, Ti và O (Hình 3.21b). Trong đó, sự phân bố của các nguyên tố Fe và Ti khá đồng đều trên bề mặt. Phần trăm khối lượng của các nguyên tố Fe, Ti và O của mẫu FTO tổng hợp được xác định từ phổ EDX lần lượt là 43,4; 28,6 và 27,6%, có khác biệt so với tỉ lệ khối lượng lý thuyết của Fe_2TiO_5 (46,7; 20,0 và 33,3%). Trong đó, khối lượng Ti cao

hơn; khối lượng Fe và O thấp hơn so với khối lượng của giá trị lý thuyết, được cho là có sự hình thành rutil TiO₂ trong xúc tác FTO. Kết quả thu được phù hợp với kết quả trên giản đồ XRD và phổ Raman.



Hình 3.21. Phổ Raman (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c), ảnh TEM (d), phổ FTIR (e), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (f), đồ thị xác định điểm đẳng điện (g) và phổ tán xạ DRS (h) của xúc tác FTO.

Ảnh SEM (Hình 3.21c) và ảnh TEM (Hình 3.21d) của Fe₂TiO₅ tổng hợp có dạng hình cầu và phân bố đồng đều với kích thước hạt khoảng 20–35 nm, xấp xỉ kích thước tinh thể được xác định giản đồ XRD. Kích thước hạt của mẫu Fe₂TiO₅ thu được trong

nghiên cứu hiện tại nhỏ hơn so với công bố của nhóm tác giả Enhessari: 48–70 nm [196] và Talebi: 50–55 nm [197].

Phổ FTIR của xúc tác FTO có sự xuất hiện dao động liên kết Fe-O hoặc Ti-O (Hình 3.21e). Hai đỉnh hấp thụ ở khoảng 665 và 524 cm^{-1} được cho là dao động của Ti-O-Ti (TiO_6 bát diện) và Fe-O-Fe (FeO_6 bát diện) có nguồn gốc từ Fe_2TiO_5 [119].

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác FTO được minh họa ở Hình 3.21f thuộc đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV. Giai đoạn đầu, hấp phụ đơn-đa lớp kéo dài đến giá trị $P/P_0 = 0,7$. Ở giai đoạn này, đường hấp phụ trùng với đường giải hấp chứng tỏ tương tác chất hấp phụ-chất bị hấp phụ yếu so với tương tác chất bị hấp phụ-chất bị hấp phụ. Ngoài ra, lượng hấp phụ tăng dần khi áp suất tương đối tăng, cho thấy có sự hiện diện của các lỗ xốp < 2 nm trong mẫu. Khi áp suất tương đối $P/P_0 > 0,7$ đường đẳng nhiệt giải hấp và đường đẳng nhiệt hấp thụ tách rời nhau, xuất hiện vòng trễ hấp phụ. Kết quả cho thấy có sự tồn tại các lỗ xốp và xảy ra hiện tượng ngưng tụ trên xúc tác FTO. Các nhánh hấp phụ và giải hấp song song chứng tỏ có sự hiện diện của các kênh hình trụ trên vật liệu tổng hợp. Độ dốc tăng mạnh của vòng trễ H1 ở $P/P_0 > 0,7$ đặc trưng cho sự ngưng tụ của các mao quản đồng nhất. Ngoài ra, nhánh hấp phụ kết thúc với đỉnh cực đại, cho thấy các lỗ xốp trung bình đã được lấp đầy hoàn toàn và không tồn tại lỗ xốp lớn [173, 198]. Sự phân bố kích thước lỗ xốp của FTO cho thấy, đường kính lỗ xốp là 2,28 nm gấp đôi kích thước phân tử của CA (0,499 nm \times 0,945 nm), tạo điều kiện thuận lợi cho CA khuếch tán vào bên trong lỗ xốp và sử dụng toàn bộ bề mặt bên trong của xúc tác. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng của xúc tác FTO lần lượt là 18,1 m^2/g và 0,022 mL/g, lớn hơn diện tích bề mặt riêng (11,8 m^2/g) của FTO được nhóm tác giả Vasiljevic tổng hợp bằng phương pháp sol-gel [117].

Dựa vào kết quả thực nghiệm, điểm đẳng điện của xúc tác FTO là 6,3 (Hình 3.21g). Điểm đẳng điện liên quan đến khả năng hấp phụ trên bề mặt của xúc tác. Tại pH bằng PZC thì sự tương tác giữa xúc tác quang và chất ô nhiễm là nhỏ nhất vì tương tác tĩnh điện rất yếu. Khi pH nhỏ hơn giá trị PZC, dung dịch sẽ cho ion H^+ nhiều hơn ion OH^- , bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương nên hấp phụ tốt anion. Ngược lại, khi pH lớn hơn giá trị PZC, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích âm nên hấp phụ tốt cation.

Năng lượng vùng cấm là một yếu tố quan trọng trong việc xác định tính chất quang của xúc tác. Xúc tác FTO tổng hợp hấp phụ mạnh ánh sáng UV-A có bước sóng

< 450 nm và ánh sáng vùng khả kiến khoảng 653 nm (Hình 3.21h). Điều này có thể liên quan đến thành phần pha của vật liệu thu được với sự hiện diện của pseudobrookite Fe_2TiO_5 và rutile TiO_2 . Do đó, bước sóng hấp phụ ở 653 nm là của Fe_2TiO_5 , trong khi của rutile TiO_2 là 415 nm. Năng lượng vùng cấm của xúc tác FTO là 1,74 eV, nhỏ hơn nhiều so với 3,20 eV của anatase TiO_2 và 3,05 eV của rutile TiO_2 [75]. Năng lượng vùng cấm nhỏ của Fe_2TiO_5 là do sự xấp xỉ bán kính ion của Fe^{3+} (0,63 pm) và Ti^{4+} (0,61 pm) trong cấu trúc tinh thể Fe_2TiO_5 nên các ion Fe^{3+} sẽ thay thế các vị trí trung tâm của bát diện Ti^{4+} . Do năng lượng obitan 3d của Fe^{3+} nhỏ hơn năng lượng obitan 3d của Ti^{4+} dẫn đến sự giảm mức năng lượng giữa vùng hóa trị và vùng dẫn của Fe_2TiO_5 , thu hẹp năng lượng vùng cấm của vật liệu về ánh sáng nhìn thấy. Ngoài ra, quá trình chuyển $d-d$ ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}, {}^1T_{2g}$ của ion Fe^{3+} hoặc quá trình chuyển điện tích giữa các ion sắt cũng góp phần làm tăng khả năng hấp thụ trong vùng khả kiến của pseudobrookite Fe_2TiO_5 [199]. Năng lượng vùng cấm của xúc tác FTO thu được nhỏ hơn so với 2,00 eV của nhóm tác giả Ngo [200]; 2,05 eV của nhóm tác giả Gao [201] và 3,00 eV của nhóm tác giả Talebi [197]. Sự khác nhau về năng lượng vùng cấm của Fe_2TiO_5 là do sự khác nhau về phương pháp và điều kiện tổng hợp. Ngoài ra, nguyên nhân cũng có thể là do TiO_2 mất oxy và hình thành các khuyết tật. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nung rutile TiO_2 trong chân không đến khoảng 427–827 °C thì bề mặt (110) của rutile TiO_2 có đến 2–10% O khuyết tật [202]. Các khuyết tật oxy không được loại bỏ hoàn toàn khi oxy hóa lại trong O_2 và có thể tồn tại trong quá trình oxy hóa methanol [203]. Sự có mặt của các khuyết tật oxy trong TiO_2 đã làm thay đổi vùng hóa trị của TiO_2 , cho phép các hạt mang điện di chuyển qua bề mặt phân cách và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển đổi qua lại Fe(III)/Fe(II), dẫn đến có hoạt tính tốt [204].

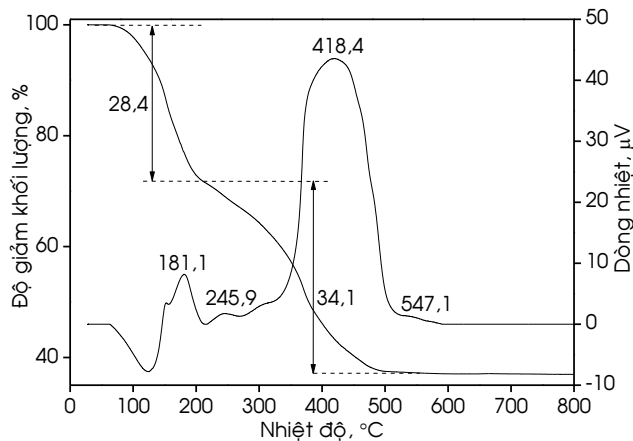
Kết quả thu được cho thấy, pseudobrookite Fe_2TiO_5 (FTO) tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ nung 700 °C trong 2 h. Tuy nhiên, FTO có hoạt tính quang phân hủy CA thấp.

3.2.3. Xúc tác perovskite CoTiO_3 (CTO)

3.2.3.1. Tổng hợp xúc tác CTO

Hình 3.22 mô tả quá trình phân hủy của gel CoTiO_3 tổng hợp được nung cách thủy ở 60 °C trong 24 h. Kết quả từ giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng cho thấy, có 2 giai đoạn mất khối lượng. Giai đoạn mất khối lượng đầu tiên xảy ra khi gia nhiệt từ

nhệt độ phòng đến 200 °C, xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt cực đại tại nhiệt độ 181,1 °C kèm theo sự giảm khối lượng 28,4% tương ứng với quá trình bay hơi nước trên bề mặt của gel. Giai đoạn mất khối lượng thứ hai diễn ra ở khoảng nhiệt độ 200–500 °C kèm theo sự giảm khối lượng 34,1% là do sự đốt cháy của các thành phần hữu cơ với sự xuất hiện của hai đỉnh tỏa nhiệt ở 245,9 và 418,4 °C [110]. Từ 500 °C trở đi, đường cong TGA gần như nằm ngang, không kèm theo sự mất khối lượng và xuất hiện đỉnh tỏa nhiệt ở 547,1 °C trên đường TDA. Từ kết quả thu được có thể thấy, sự tạo thành pha perovskite CoTiO_3 bắt đầu diễn ra ở khoảng 550 °C. Do đó, trong khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và tính chất của CoTiO_3 , nhiệt độ nung từ 600 °C trở lên được chọn để thực hiện khảo sát.

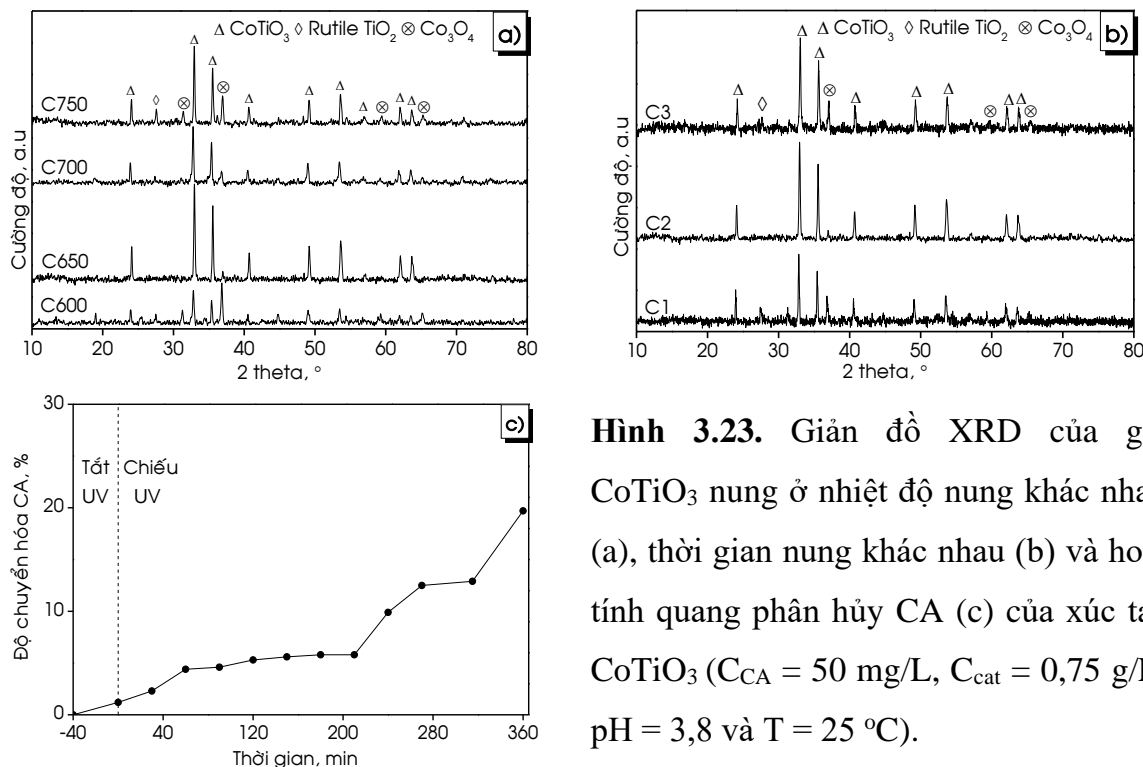


Hình 3.22. Giảm đồ TG-TGA của gel CoTiO_3 .

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên sự tạo thành tinh thể CoTiO_3 được khảo sát thông qua giản đồ XRD. Trên giản đồ XRD (Hình 3.23a) các đỉnh xuất hiện ở $2\theta = 24,1; 33,0; 35,6; 40,7; 49,2; 53,6; 62,2$ và $63,7^\circ$ (JCPDS 77-1373) đặc trưng cho tinh thể CoTiO_3 . Bên cạnh đó, còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho tinh thể của Co_3O_4 ở $2\theta = 31,3; 36,2; 59,5$ và $65,3^\circ$ (JCPDS 76-1802) trên giản đồ XRD. Ở mẫu nung gel ở 600 °C (mẫu C600) cường độ đỉnh đặc trưng cho pha CoTiO_3 yếu, trong khi đỉnh đặc trưng cho pha Co_3O_4 mạnh. Khi tăng nhiệt độ nung ở 700 và 750 °C, ngoài sự tạo thành pha Co_3O_4 còn xuất hiện pha rutile TiO_2 . Từ kết quả khảo sát, nhiệt độ nung tốt nhất cho sự tạo thành perovskite CoTiO_3 là 650 °C với cường độ các đỉnh CoTiO_3 mạnh nhất, còn các đỉnh Co_3O_4 và rutile TiO_2 yếu.

Hình 3.23b thể hiện thành phần pha của các xúc tác ở các thời gian nung khác nhau. Từ giản đồ XRD có thể thấy với thời gian nung 2 h thu được thành phần pha tốt nhất so với mẫu C1 nung ở 1 h và mẫu C3 nung ở 3 h. Ở mẫu C1 sự xuất hiện pha Co_3O_4 và mẫu C3 còn có sự hiện diện của rutile TiO_2 . Do vậy, thời gian nung tốt nhất

cho việc khảo sát tổng hợp xúc tác là 2 h. Từ kết quả khảo sát tổng hợp cho thấy, nhiệt độ nung 650 °C và thời gian nung 2 h là điều kiện tốt nhất cho quy trình tổng hợp xúc tác CoTiO₃.



Hình 3.23. Giản đồ XRD của gel CoTiO₃ nung ở nhiệt độ nung khác nhau (a), thời gian nung khác nhau (b) và hoạt tính quang phân hủy CA (c) của xúc tác CoTiO₃ ($C_{CA} = 50$ mg/L, $C_{cat} = 0,75$ g/L, pH = 3,8 và T = 25 °C).

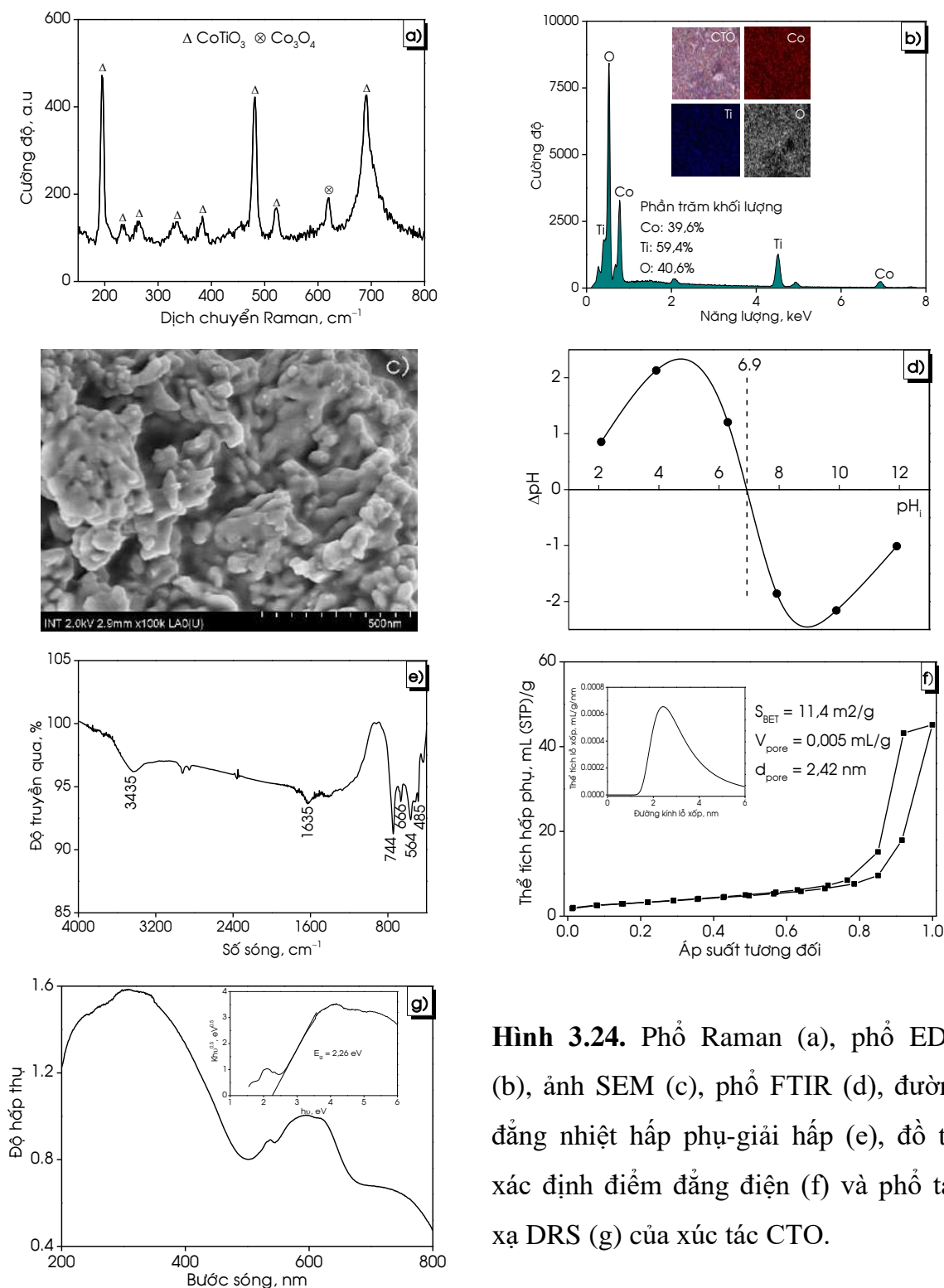
Kết quả khảo sát hoạt tính của xúc tác CoTiO₃ cho phản ứng phân hủy CA được trình bày ở phụ lục 3.17 và Hình 3.23c. Kết quả cho thấy, xúc tác CoTiO₃ có hoạt tính quang thấp với độ chuyển hóa đạt khoảng 20% sau 360 min phản ứng. Từ kết quả thu được, cho thấy perovskite CoTiO₃ được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ nung 650 °C trong 2 h và được ký hiệu là CTO.

3.2.3.2. Tính chất của xúc tác CTO

Thành phần pha của xúc tác CTO xác định từ giản đồ XRD được xác nhận thêm bằng phổ Raman thể hiện ở Hình 3.23a. Các dao động Raman xuất hiện ở vị trí 193, 208, 237, 267, 335, 383, 480, 521 và 689 cm⁻¹ đặc trưng cho perovskite CoTiO₃; trong khi đó dao động ở vị trí 608 cm⁻¹ đặc trưng cho Co₃O₄ [205, 206]. Kết quả phổ Raman phù hợp tốt với kết quả XRD và cũng phù hợp với kết quả Raman của nhóm tác giả Shilpy [207] và Zhou [208]. Dao động ở vị trí 689 cm⁻¹ có cường độ mạnh nhất đặc trưng cho vật liệu CoTiO₃ xuất phát từ dao động đối xứng của CoO₆ bát diện. Kết quả thu được cho thấy, ngoài sự hiện diện của CoTiO₃ còn có lượng nhỏ Co₃O₄ trên xúc tác CTO.

Hình ảnh EDX của xúc tác CTO phản ánh sự hiện diện của các nguyên tố Co, Ti và O (Hình 3.24b). Trong đó, sự phân bố của các nguyên tố Fe và Ti khá đồng đều trên

bề mặt. Phần trăm khối lượng của các nguyên tố Co, Ti và O của mẫu CTO tổng hợp được xác định từ phổ EDX lần lượt là 39,6; 28,3 và 32,1%, có khác biệt nhẹ so với tỉ lệ khối lượng lý thuyết của CoTiO_3 (38,1; 31,0 và 30,9%). Trong đó, khối lượng Co và O cao hơn; khối lượng Ti thấp hơn so với khối lượng của giá trị lý thuyết, là do có sự hình thành Co_3O_4 trong xúc tác CTO. Kết quả thu được phù hợp với kết quả trên giản đồ XRD và phổ Raman.



Hình 3.24. Phổ Raman (a), phổ EDX (b), ảnh SEM (c), phổ FTIR (d), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (e), đồ thị xác định điểm đẳng điện (f) và phổ tán xạ DRS (g) của xúc tác CTO.

Ảnh SEM của xúc tác CTO ở Hình 3.24c cho thấy các hạt xúc tác dạng que kích thước khoảng $50\text{--}70\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ dính kết thành các khối lớn, bề mặt trơn nhẵn. Điểm đẳng điện của xúc tác CTO được xác định thông qua đồ thị ở Hình 3.24d có giá trị 6,9, với điện tích bề mặt gần như trung tính.

Phổ FTIR của xúc tác CTO được minh họa ở Hình 3.24e. Trên phổ FTIR xuất hiện các đỉnh ở số sóng 3435 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH và ở số sóng 1635 cm^{-1} được cho là dao động uốn của nhóm OH tự do hoặc sự hiện diện của nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Ngoài ra, sự hiện diện của các đỉnh ở số sóng ở vị trí 744, 666, 564 và 485 cm^{-1} được cho là các dao động của liên kết Ti-O [171].

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác CTO được minh họa ở Hình 3.24f thuộc đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV. Đặc điểm của đường hấp phụ-giải hấp của xúc tác CTO tương tự như xúc tác FTO cho thấy có sự hiện diện của các kênh hình trụ với các lỗ xốp trung bình và không tồn tại lỗ xốp lớn [173, 198]. Sự phân bố kích thước lỗ xốp của CTO cho thấy, đường kính lỗ xốp là 2,42 nm, tạo điều kiện thuận lợi cho CA khuếch tán vào bên trong lỗ xốp và sử dụng toàn bộ bề mặt bên trong của xúc tác. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng của xúc tác CTO lần lượt là $11,4\text{ m}^2/\text{g}$ và $0,015\text{ mL/g}$ nhỏ hơn so với xúc tác FTO.

Năng lượng vùng cấm của xúc tác FTO được xác định thông qua phổ phản xạ khuếch tán DRS (Hình 3.24g). Xúc tác CTO xuất hiện dải hấp thụ mạnh từ vùng ánh sáng UV đến vùng ánh sáng khả kiến. Dải hấp thụ rộng trong khoảng 280–500 nm được cho là quá trình chuyển đổi điện tích của kim loại-phối tử ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$). Ngoài ra, một dải hấp thụ đặc trưng khác tập trung ở khoảng 537 và 595 nm có liên quan đến tương tác chuyển điện tích $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, do sự phân tách trường tinh thể của CoTiO_3 [209]. Giá trị năng lượng vùng cấm của xúc tác CTO là 2,26 eV.

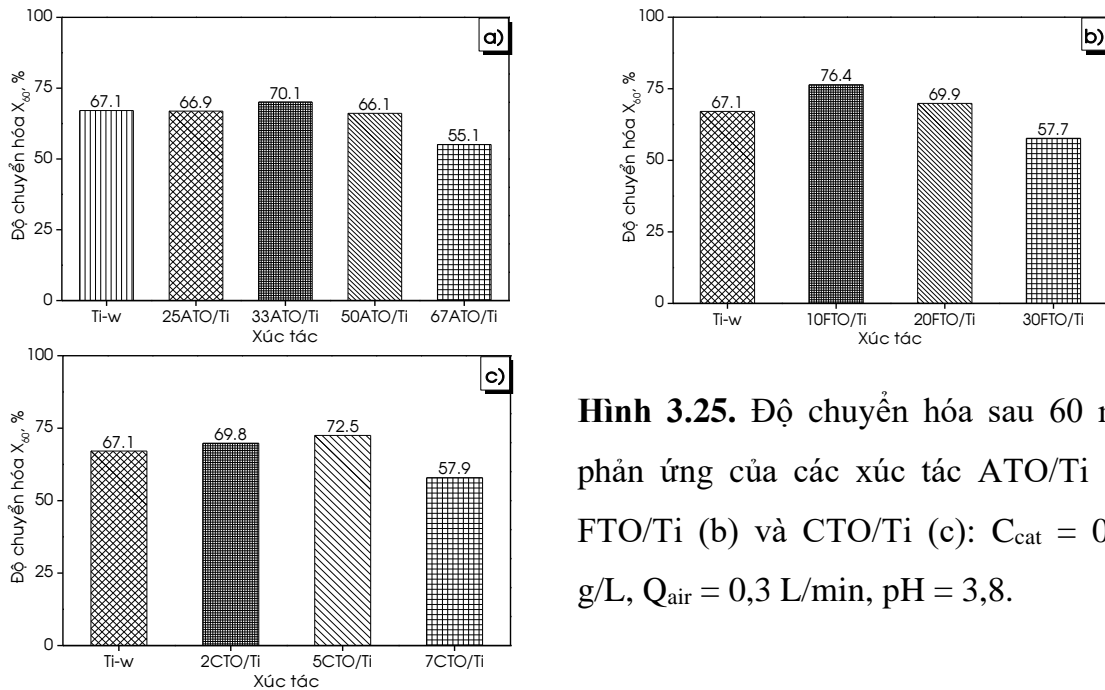
Kết quả khảo sát cho thấy, các xúc tác titanate như perovskite CTO và pseudobrookite (ATO và FTO) có tính chất chất lý hóa và quang hóa phù hợp làm xúc tác quang. Tuy nhiên, hoạt tính của các xúc tác titanate trong phản ứng quang phân hủy CA còn thấp. Độ chuyển hóa cinnamic acid sau 360 min cao nhất của FTO, CTO và ATO đạt tương ứng 24,0; 19,7 và 88,9% và độ chuyển hóa 60 min tương ứng là 5,0, 4,5 và 34,0% so với 62,4% của xúc tác Ti-w. Ưu điểm có các xúc tác titanate là có giá trị năng lượng vùng cấm trong vùng ánh sáng nhìn thấy và dễ thu hồi sau phản ứng. Do đó, trong phần tiếp theo nghiên cứu kết hợp xúc tác titanate với Ti-w với mục tiêu

thu hẹp năng lượng vùng cấm của xúc tác nền TiO_2 và tăng cường hoạt tính quang.

3.3. Hệ xúc tác dị cấu trúc titanate/ TiO_2 (MTO/Ti)

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng MTO trong hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti

Trong phần này, các mẫu MTO được tổng hợp trong điều kiện phù hợp nhất được xác định trong mục 3.2, gồm ATO-700-3, FTO-700-2 và CTO-650-2 được chọn để chế tạo hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti. Để đơn giản các mẫu ATO-700-3, FTO-700-2 và CTO-650-2 được ký hiệu là ATO, FTO và CTO.



Hình 3.25. Độ chuyển hóa sau 60 min phản ứng của các xúc tác ATO/Ti (a), FTO/Ti (b) và CTO/Ti (c): $C_{\text{cat}} = 0,75$ g/L, $Q_{\text{air}} = 0,3$ L/min, pH = 3,8.

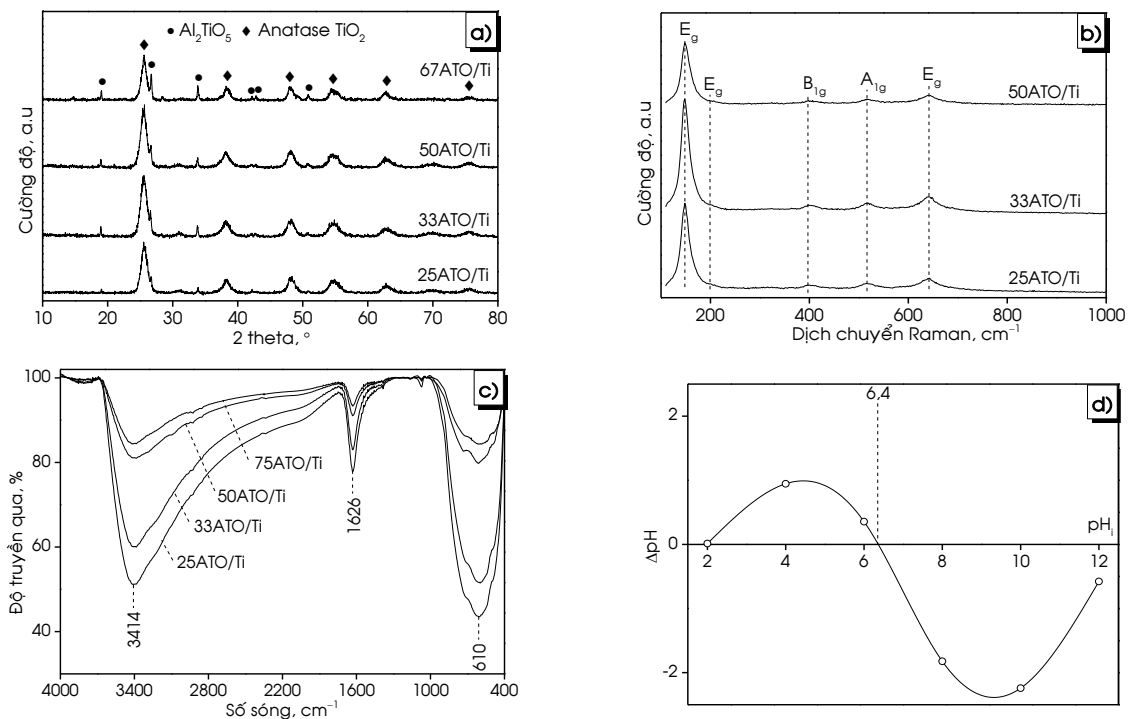
Kết quả khảo sát hoạt tính của các xúc tác MTO/Ti với khối lượng MTO khác nhau được trình bày lần lượt ở các phụ lục 3.18–3.20. Hình 3.25 thể hiện hoạt tính của xúc tác thông qua độ chuyển hóa CA sau 60 min phản ứng (X_{60}) trên các xúc tác MTO/Ti với hàm lượng MTO khác nhau.

Sự kết hợp MTO với TiO_2 cải thiện đáng kể hoạt tính quang phân hủy của các xúc tác. Với khối lượng MTO thích hợp, các xúc tác cấu trúc dị thể MTO/Ti có hoạt tính quang cho sự phân hủy CA cao hơn so với xúc tác Ti-w (67,1%) và MTO tương ứng (5,0; 4,5 và 34,0%). Hàm lượng MTO phù hợp nhất để tạo thành các xúc tác dị cấu trúc ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti lần lượt là 33% ATO, 10% FTO và 5% CTO. Sau 60 min phản ứng, độ chuyển hóa CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti, 5CTO/Ti và Ti-w lần lượt là 70,1; 76,4; 72,5 và 67,1%. Theo tác giả Huang và Xing, sự hiện diện của MTO làm tăng diện tích bề mặt, tăng hấp thụ ánh sáng và hạn chế sự tái kết hợp của điện tích. Đây được xem là nguyên nhân chính dẫn đến sự cải thiện

hoạt tính của các xúc tác MTO/Ti so với xúc tác MTO và xúc tác TiO₂. Tuy nhiên, sự hiện diện của MTO với hàm lượng lớn hơn giá trị tối ưu dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng, tăng cường sự tái kết hợp electron với lỗ trống và che khuất các tâm hoạt động trên bề mặt của pha TiO₂, dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm [210, 211]. Trên các xúc tác ATO/Ti, độ chuyển hóa CA tăng khi khối lượng ATO tăng từ 25 lên 33%; tiếp tục tăng hàm lượng ATO lên 50 và 67% độ chuyển hóa CA của xúc tác giảm. Trong các xúc tác FTO/Ti, hai mẫu 10FTO/Ti và 20FTO/Ti có hoạt tính quang tốt hơn xúc tác Ti-w; tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng FTO lên 30% (mẫu 30FTO/Ti) hoạt tính xúc tác giảm và thấp hơn so với xúc tác Ti-w. Đối với các xúc tác CTO/Ti, hoạt tính quang của xúc tác tăng nhẹ so với xúc tác Ti-w với hàm lượng 2% CTO. Hàm lượng CTO 5% cho hoạt tính cao nhất và khi tăng hàm lượng CTO lên 7% hoạt tính quang của xúc tác giảm đáng kể.

3.3.2. Tính chất của hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti

3.3.2.1. Xúc tác ATO/Ti



Hình 3.26. Giảm đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) của các xúc tác ATO/Ti và đồ thị xác định điện tích (d) của mẫu 33ATO/Ti.

Trên giảm đồ XRD của các mẫu xúc tác ATO/Ti, pha anatase TiO₂ xuất hiện ở $2\theta = 25,5; 38,2; 48,3; 54,3; 63,1$ và $75,5^\circ$ (JCPDS 21-1272). Trong khi đó, các đỉnh xuất hiện ở $2\theta = 18,9; 26,6; 33,7; 42,0; 42,6$ và $50,7^\circ$ tương ứng với pha pseudobrookite Al₂TiO₅ (JCPDS 26-0040). Khi hàm lượng ATO tăng, cường độ ở $2\theta = 18,9; 26,6$ và

33,7° đặc trưng cho pha Al_2TiO_5 tăng (Hình 3.26a). Từ kết quả XRD cho thấy, trong các xúc tác ATO/Ti chỉ có sự hiện diện của tinh thể Al_2TiO_5 và anatase TiO_2 . Khi tăng hàm lượng ATO kích thước tinh thể TiO_2 anatase tăng nhẹ từ 7,1 nm khi không có ATO lên 8,2 nm khi hàm lượng ATO đạt 67%, trong khi đó kích thước tinh thể ATO giảm nhẹ từ 33,6 xuống 31,8 nm.

Sự hiện diện của thành phần anatase TiO_2 được xác nhận thêm thông qua sự xuất hiện các đỉnh trên phổ Raman. Phổ Raman của các xúc tác ATO/Ti với các hàm lượng ATO là 25, 33 và 50% được minh họa ở Hình 3.26b. Trên các xúc tác 25ATO/Ti, 33ATO/Ti và 50ATO/Ti đều xuất hiện các đỉnh Raman ở vị trí hoàn toàn giống nhau đặc trưng cho anatase TiO_2 . Dao động hóa trị E_g của liên kết O-Ti-O thể hiện ở 147, 208 và 639 cm^{-1} . Ngoài ra, dao động uốn đối xứng B_{1g} xuất hiện ở 402 cm^{-1} và bất đối xứng A_{1g} xuất hiện ở 517 cm^{-1} đặc trưng liên kết O-Ti-O [185].

Bảng 3.9. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác ATO/Ti.

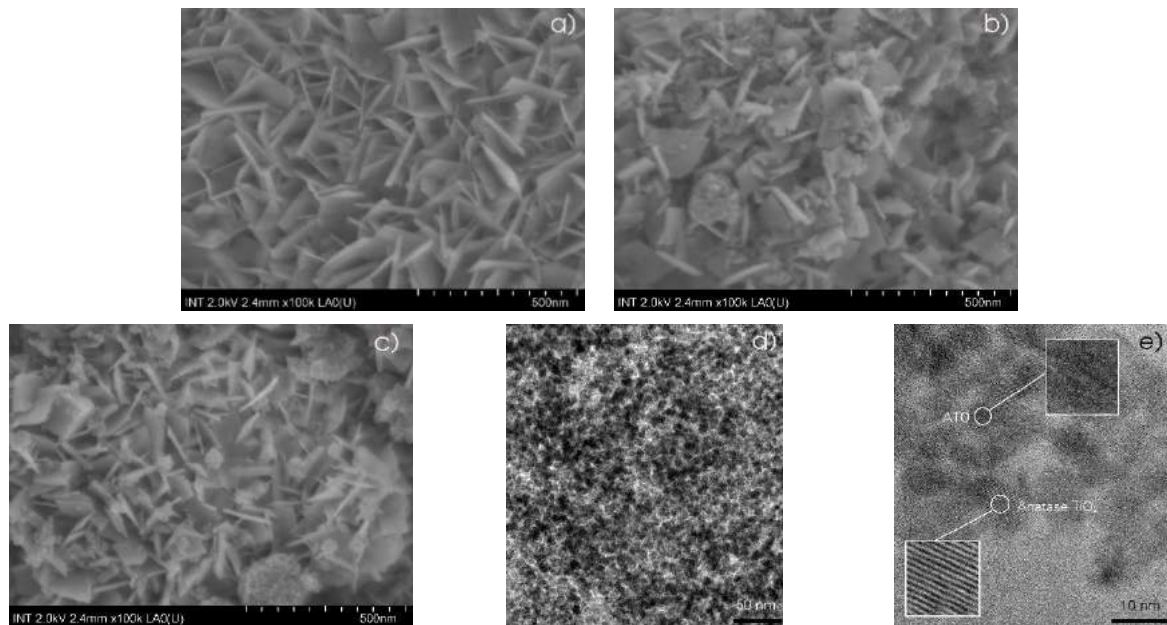
Xúc tác	d_{XRD} , nm		S_{BET} , m^2/g	V_{pore} , mL/g	d_{pore} , nm	E_g , eV	λ , nm
	Anatase	ATO					
Ti-w	7,1	–	84,8	0,100	2,44	3,14	394,9
ATO	–	33,6	26,8	0,028	2,16	3,18	389,9
25ATO/Ti	7,2	33,0	135,1	0,081	1,78	3,07	403,9
33ATO/Ti	7,0	33,7	209,3	0,268	2,40	3,06	405,2
50ATO/Ti	7,9	32,6	103,5	0,064	1,84	3,04	407,9
67ATO/Ti	8,2	31,8	–	–	–	–	–

Sự hiện diện của nhóm -OH và nước hấp phụ trên bề mặt các xúc tác ATO/Ti được xác định thông qua phổ FTIR. Trên phổ FTIR của các xúc tác ở Hình 3.26c xuất hiện các đỉnh đặc trưng của nhóm OH và nước trên bề mặt xúc tác. Đỉnh ở vùng 2900–3700 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH. Dao động uốn của nhóm OH và nước hấp phụ xuất hiện ở 1626 cm^{-1} [212]. Các liên kết Ti-O và Al-O xuất hiện ở vùng 400–800 cm^{-1} [171].

Kết quả khảo sát điện tích bề mặt của xúc tác ở Hình 3.26d cho thấy, điểm đẳng điện của xúc tác 33ATO/Ti là 6,4, là giá trị trung bình của PZC của hai xúc tác Ti-w (6,9) và xúc tác ATO (6,2).

Vật liệu ATO/Ti có hình thái hoàn toàn khác với ATO và Ti-w. Từ kết quả ảnh SEM ở Hình 3.27a–c cho thấy, mẫu ATO/Ti có hai loại hạt với hình thái khác nhau.

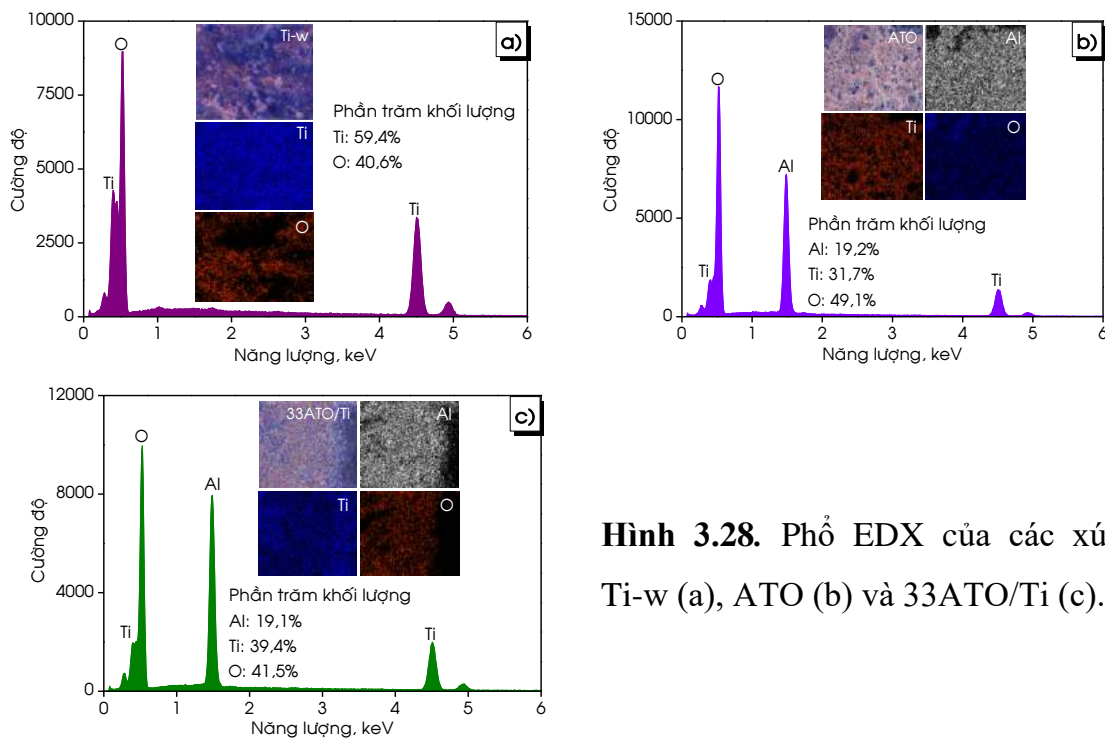
Các hạt hình lập phương với kích thước cạnh khoảng 100 nm và các hạt hình cầu với kích thước khoảng 5–10 nm. Các hạt hình lập phương sắp xếp tạo thành các khung trống. Trong khi đó, các hạt hình cầu được tập hợp lại thành các khối hình nhụy hoa có đường kính khoảng 50–150 nm và phân tán bên trong các khung trống. Khi tăng hàm lượng ATO, mật độ hạt hình cầu tăng. Có thể cho rằng, ATO có dạng cầu và anatase TiO_2 là các mảng hình lập phương.



Hình 3.27. Ảnh SEM của xúc tác: 25ATO/Ti (a) và 50ATO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 10 nm (e) của xúc tác 33ATO/Ti.

Hình dạng, kích thước và hình thái của xúc tác 33ATO/Ti được quan sát chi tiết hơn qua ảnh TEM (Hình 3.27d, e). Có thể thấy các hạt giống hình cầu màu tối với kích thước khoảng 3–5 nm được cho là ATO và các rãnh với độ dày khoảng 1–2 nm đặc trưng cho bề dày mặt lập phương của TiO_2 . Từ kết quả TEM cho thấy, mặt phẳng (101) của anatase TiO_2 với khoảng cách các rãnh khoảng 0,35 nm. Từ ảnh SEM và TEM có thể thấy, các tấm TiO_2 trong vật liệu 33ATO/Ti đã phân tán ATO thành các hạt nhỏ, dẫn đến kích thước hạt ATO giảm từ 10–20 nm xuống còn khoảng 5 nm. Kết quả là diện tích bề mặt riêng của vật liệu 33ATO/Ti cao hơn đáng kể so với xúc tác ATO và Ti-w (Bảng 3.10). Mặt khác, diện tích bề mặt riêng của xúc tác 33ATO/Ti cũng cao hơn xúc tác ATO/Ti tổng hợp trong môi trường acid (56–93 m^2/g) [213]. Nguyên nhân có thể liên quan đến sự khác biệt về kích thước của vật liệu tổng hợp: xúc tác ATO/Ti tổng hợp trong môi trường acid tồn tại các hạt với kích thước khoảng 30–70 nm, trong khi xúc tác 33ATO/Ti tồn tại các hạt với kích thước 5 nm phân tán bên trong khung lập phương.

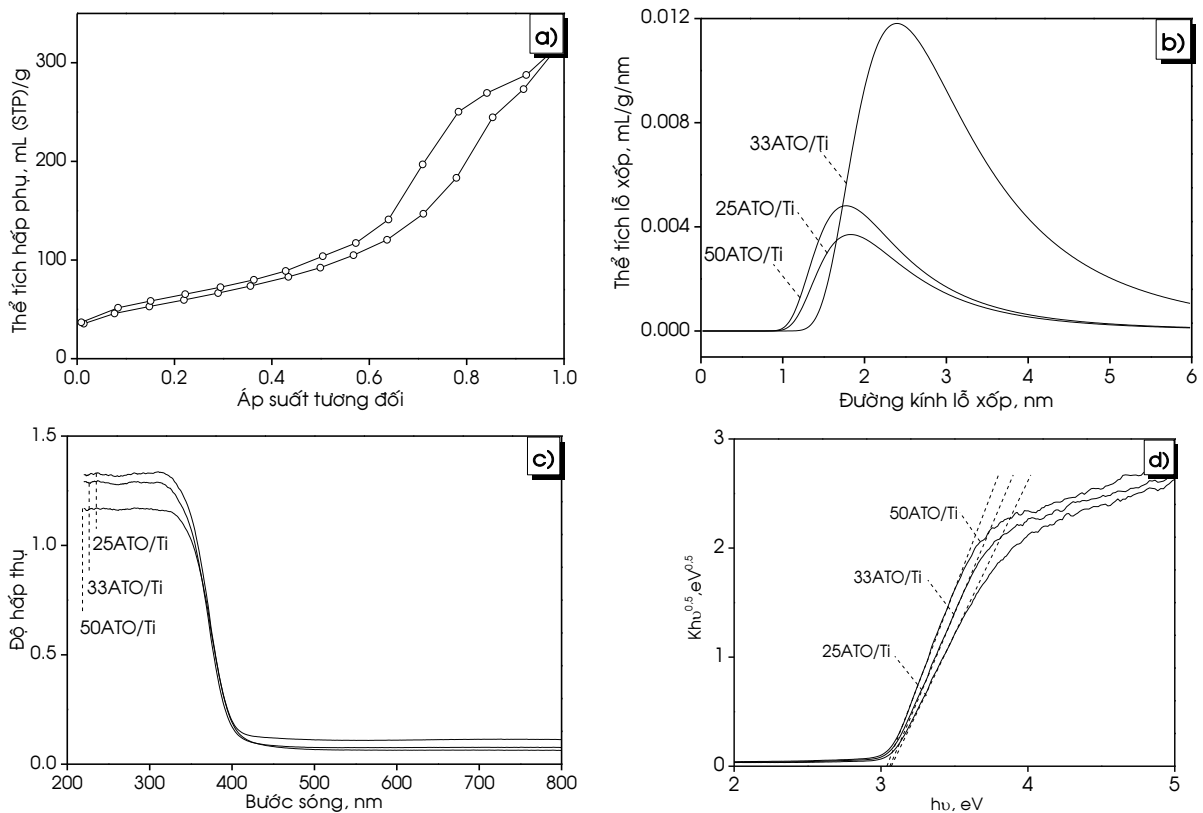
Thành phần nguyên tố trên các xúc tác Ti-w, ATO và 33ATO/Ti được xác nhận qua phổ EDX (Hình 3.28). Các đỉnh ở 0,4 và 4,5 keV thể hiện cho sự có mặt của Ti. Trong khi đó, đỉnh ở 0,5 và 1,5 keV lần lượt thể hiện sự có mặt của O và Al. Kết quả thu được khẳng định sự hình thành của vật liệu dị cấu trúc. Thành phần khối lượng của các nguyên tố được xác định từ phổ EDX trên các xúc tác khá phù hợp với dữ liệu tính toán. Đối với xúc tác Ti-w, tỉ lệ khối lượng thực của Ti : O là 59,4 : 40,6 so với tỉ lệ tính toán 58,0 : 42,0. Đối với mẫu ATO, thành phần khối lượng thực tế của Ti cao hơn 6,7% và của Al thấp hơn 9,7% so với kết quả tính toán. Nguyên nhân là do sự tồn tại của lượng nhỏ anatase TiO_2 trong vật liệu ATO [214]. Đối với xúc tác 33ATO/Ti, thành phần khối lượng của Ti cao hơn giá trị tính toán khoảng 10,0% và của Al thấp hơn khoảng 5,0%. Các hạt hình cầu ATO được bao bọc bởi các tấm hình lập phương TiO_2 được xem là nguyên nhân dẫn đến việc làm giàu nguyên tố Ti trên bề mặt.



Hình 3.28. Phổ EDX của các xúc tác: Ti-w (a), ATO (b) và 33ATO/Ti (c).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác 33ATO/Ti được trình bày trong Hình 3.29a. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác 33ATO/Ti thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng IV theo phân loại IUPAC. Đồ thị có một vòng trễ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình. Bên cạnh đó, xúc tác 33ATO/Ti có vòng trễ kiểu H2 phân bố trong toàn bộ vùng áp suất tương đối do hình thái và sự phân bố kích thước lỗ xốp không đồng đều gây ra bởi cấu trúc dị thể của vật liệu [215]. Kết quả từ ảnh TEM và đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp cho thấy, có sự kết hợp của anatase TiO_2 với ATO để tạo thành vật liệu cấu trúc dị thể.

Diện tích bề mặt riêng của các xúc tác 25ATO/Ti, 33ATO/Ti và 50ATO/Ti được tính theo mô hình BET có giá trị lần lượt là 135,1; 209,3 và 103,5 m^2/g (Bảng 3.10). Từ kết quả có thể thấy, diện tích bề mặt riêng của các xúc tác ATO/Ti phụ thuộc vào thành phần của xúc tác. Diện tích bề mặt riêng tăng từ 84,8 lên 135,1 m^2/g khi hàm lượng ATO tăng từ 0 lên 25% và đạt giá trị lớn nhất (209,3 m^2/g) ở hàm lượng ATO là 33%. Tuy nhiên, sự gia tăng hơn nữa hàm lượng ATO lên đến 50% diện tích bề mặt giảm. Ngoài ra, thể tích lỗ xốp của mẫu 33ATO/Ti đạt giá trị cao nhất so với các xúc tác ATO/Ti (Bảng 3.10). Kết quả thu được có thể được giải thích là do trong mẫu 33ATO/Ti thành phần tối ưu của hai dạng cấu trúc, tạo điều kiện cho các hạt ATO phân tán cao vào khung TiO_2 dẫn đến tăng thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng. Việc tăng hàm lượng ATO trên xúc tác ATO/Ti từ 33 lên 50% dẫn đến sự gia tăng kích thước và mật độ của các hạt ATO hình cầu; đồng thời, mật độ của các mặt lập phương TiO_2 giảm và sắp xếp kém trật tự hơn. Có thể nhận thấy, khi hàm lượng ATO quá lớn (50%), số lượng các mặt lập phương TiO_2 không đủ để phân tán ATO. Sự phân bố đường kính lỗ xốp của các xúc tác được thể hiện ở Hình 3.29b. Đường kính lỗ xốp trên các xúc tác ATO/Ti có giá trị xấp xỉ nhau khoảng 2 nm, phù hợp cho sự hấp phụ và chuyển hóa CA.



Hình 3.29. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của xúc tác 33ATO/Ti (a); phân bố kích thước lỗ xốp (b), phổ tán xạ DRS (c) và đồ thị Tauc (d) của các xúc tác ATO/Ti.

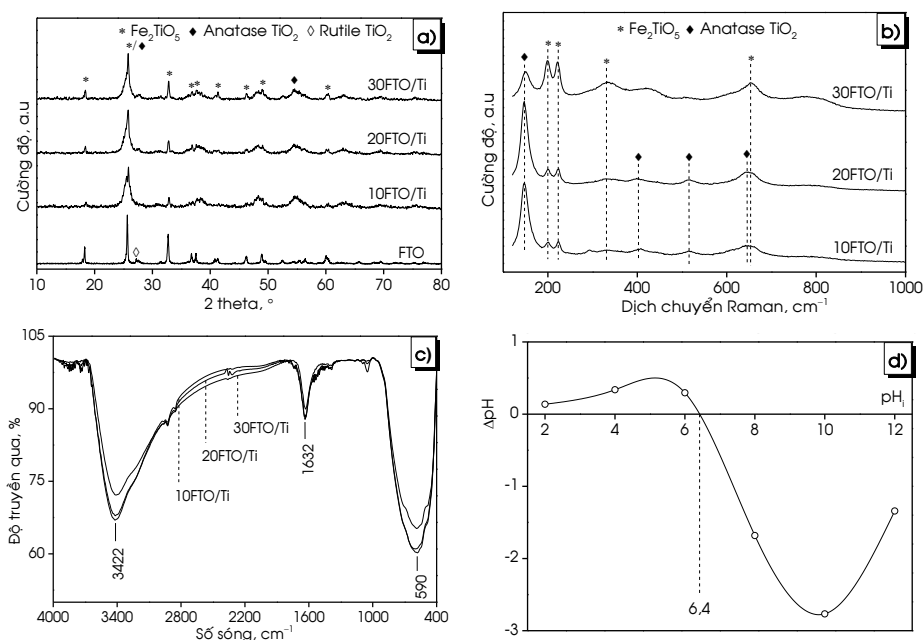
Kết quả từ phổ DRS ở Hình 3.29c cho thấy, xúc tác ATO/Ti hấp thụ bước sóng vùng UV trong khoảng 403,9–407,9 nm. Dựa vào đồ thị Tauc ở Hình 3.29d, năng lượng vùng cấm của xúc tác 25ATO/Ti, 33ATO/Ti và 50 ATO/Ti có giá trị lần lượt là 3,07; 3,06 và 3,04 eV, thấp hơn so với xúc tác ATO (3,18 eV) và xấp xỉ với xúc tác ATO/Ti tổng hợp trong môi trường acid (3,04–3,07 eV) [213]. Việc tăng hàm lượng ATO làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác cấu trúc dị thể ATO/Ti giúp tăng cường sự hấp thụ ánh sáng. Kết quả thu được cho thấy, vật liệu dị cấu trúc có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn so với xúc tác ATO và giá trị phụ thuộc vào thành phần của vật liệu. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Azarniya, sự lai tạo giữa Al_2TiO_5 với TiO_2 đã hình thành các liên kết mới làm thay đổi năng lượng vùng cấm và tăng hiệu quả phân hủy của xanh methylen [115].

3.3.2.2. Xúc tác FTO/Ti

Trên giản đồ XRD của các xúc tác FTO/Ti, anatase TiO_2 xuất hiện ở $2\theta = 25,6$; và $54,3^\circ$ (JCPDS 21-1272) và Fe_2TiO_5 xuất hiện ở $2\theta = 18,3$; $25,6$; $32,7$; $36,7$; $37,4$; $41,4$; $46,3$, $49,0$ và $60,2^\circ$ (JCPDS 87-1996). Trên xúc tác FTO, ngoài Fe_2TiO_5 còn xuất hiện rutile TiO_2 ở $2\theta = 27,3^\circ$ (JCPDS 21-1276) và không có sự hiện diện của Fe_2O_3 . Trong khi đó, trên xúc tác Ti-w chỉ xuất hiện pha anatase TiO_2 . Khi hàm lượng FTO tăng, cường độ ở $2\theta = 18,3$ và $32,7^\circ$ đặc trưng cho pha Fe_2TiO_5 tăng (Hình 3.30a). Ngoài ra, có sự dịch chuyển đỉnh của pha Fe_2TiO_5 trên các xúc tác FTO/Ti về bên phải so với mẫu FTO. Có thể thấy, cấu trúc tinh thể của anatase TiO_2 và Fe_2TiO_5 được bảo toàn trong các xúc tác FTO/Ti. Cường độ của các đỉnh đặc trưng cho Fe_2TiO_5 và TiO_2 trên các xúc tác FTO/Ti yếu hơn nhiều so với xúc tác FTO và Ti-w, cho thấy việc kết hợp giữa FTO với TiO_2 làm giảm sự kết tinh của TiO_2 và Fe_2TiO_5 . Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh đặc trưng cho Fe_2TiO_5 tăng lên khi tăng hàm lượng Fe_2TiO_5 trên các xúc tác FTO/Ti, chứng tỏ các tinh thể Fe_2TiO_5 tồn tại độc lập trong mẫu, nhưng được tinh thể TiO_2 phân cắt và phân tán. Kết quả tương tự cũng nhận được trong nghiên cứu của nhóm tác giả Petit: Fe_2TiO_5 được bảo toàn khi kết hợp với TiO_2 đồng thời cường độ Fe_2TiO_5 yếu đi [216]. Sự kết tinh của anatase TiO_2 giảm trong các xúc tác dị cấu trúc gắn liền với sự gia tăng các khuyết tật, thuận lợi cho việc cản trở sự tái tổ hợp của electron với lỗ trống [217]. Kích thước tinh thể TiO_2 anatase trong xúc tác hỗn hợp FTO/Ti không khác với nhiều so với TiO_2 anatase trong mẫu Ti-w (7,1 nm). Khi tăng hàm lượng FTO từ 10 lên 30% kích thước tinh thể anatase TiO_2 tăng nhẹ từ 6,7 lên 8,5

nm. Nhìn chung, xu thế thay đổi kích thước tinh thể anatase TiO_2 trong các xúc tác hỗn hợp ATO/Ti và FTO/Ti tương tự nhau và kích thước anatase TiO_2 trong các mẫu là xấp xỉ nhau. Tương tự mẫu ATO/Ti, kích thước tinh thể pseudobrookite Fe_2TiO_5 hầu như không thay đổi khi Fe_2TiO_5 được kết hợp với TiO_2 .

Trên giản đồ XRD, đỉnh cao nhất của anatase TiO_2 và Fe_2TiO_5 trùng nhau ở $2\theta = 25,5^\circ$. Do đó, không thể xác nhận chính xác sự tồn tại của anatase TiO_2 trên giản đồ XRD. Thông tin bổ sung về cấu trúc tinh thể của các xúc tác thu được thông qua quang phổ Raman. Hình 3.30b cho thấy sự hiện diện của anatase TiO_2 và Fe_2TiO_5 trên phổ Raman. Các đỉnh đặc trưng cho anatase TiO_2 xuất hiện ở $145, 398, 515$ và 645 cm^{-1} , trong khi đó sự xuất hiện ở $201, 224, 398$ và 653 cm^{-1} đặc trưng cho sự hiện diện của Fe_2TiO_5 [185, 218]. Khi hàm lượng Fe_2TiO_5 đạt giá trị 30%, cường độ đỉnh ở 145 cm^{-1} giảm đáng kể đồng thời cường độ đặc trưng cho Fe_2TiO_5 ở $201, 224$ và 653 cm^{-1} tăng.



Hình 3.30. Giản đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) của các xúc tác FTO/Ti và đồ thị xác định điện tích của mẫu 10FTO/Ti.

Bảng 3.10. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác FTO/Ti.

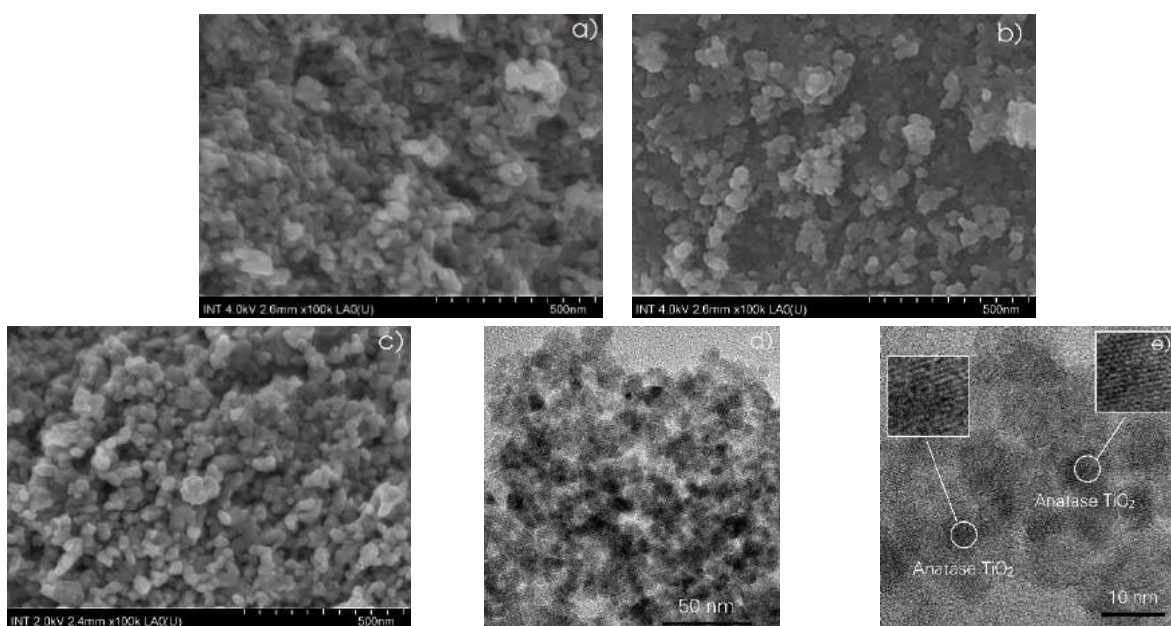
Xúc tác	d_{XRD} , nm		S_{BET} , m^2/g	V_{pore} , mL/g	d_{pore} , nm	E_g , eV	λ , nm
	Anatase	FTO					
FTO	—	30,9	18,1	0,022	2,28	1,74	712,6
10FTO/Ti	6,7	29,9	163,2	0,178	2,20	3,05	406,6
20FTO/Ti	7,9	30,9	86,3	0,053	2,00	3,05	406,6
30FTO/Ti	8,5	31,5	—	—	—	—	—

Sự hiện diện của nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt các xúc tác FTO/Ti

được xác định thông qua phân tích phổ FTIR (Hình 3.30c). Có sự xuất hiện của đỉnh 3422 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH; dao động uốn của nhóm OH và nước hấp phụ xuất hiện ở 1632 cm^{-1} ; liên kết Ti-O ở 590 cm^{-1} [171].

Sự phụ thuộc điện tích bề mặt vào pH của xúc tác 10FTO/Ti đã được khảo sát và kết quả được trình bày trong Hình 3.30d. Kết quả cho thấy điểm đẳng điện của xúc tác 10FTO/Ti có giá trị ở pH = 6,4, thấp hơn so với xúc tác Ti-w (PZC = 6,9) và bằng giá trị PZC của xúc tác 33ATO/Ti (6,4).

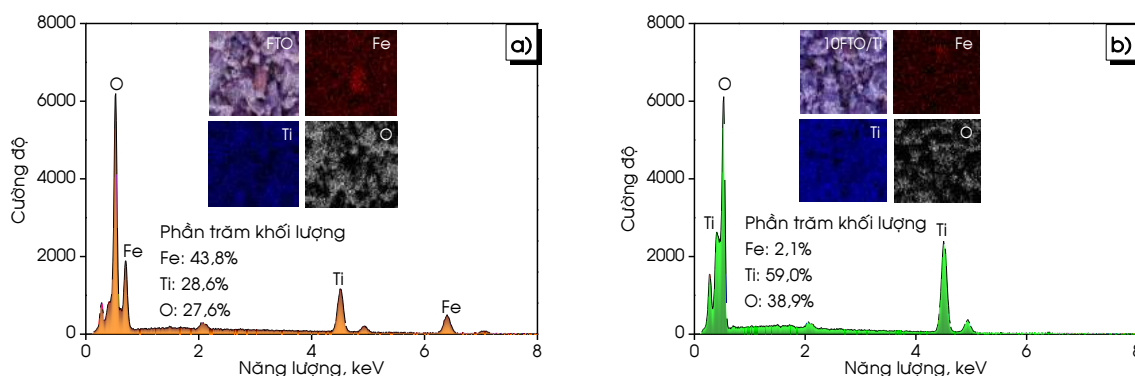
Hình ảnh SEM (Hình 3.31) cho thấy sự phân bố của các chất xúc tác là tương đối đồng đều. Các hạt nano hình thoi của xúc tác FTO có kích thước khoảng 20 nm và kết tụ tạo các hạt thứ cấp với các kích thước khác nhau. Hình ảnh trường sáng ở Hình 3.31e cho thấy, xúc tác FTO/Ti bao gồm ba hoặc bốn mặt phẳng kết tụ lại với nhau. Ngoài ra, trên ảnh TEM còn có sự xuất hiện của một số tinh thể khác với kích thước lớn hơn, có thể là anatase TiO_2 . Trên các xúc tác FTO/Ti, các hạt trở nên xốp và rời rạc hơn với kích thước hạt khoảng 20–35 nm (Hình 3.31b, c). Hình thái của các xúc tác FTO/Ti đã được xác nhận thêm thông qua ảnh TEM (Hình 3.31d, e). Ảnh TEM của xúc tác 10FTO/Ti cũng cho thấy, các hạt FTO và TiO_2 xen kẽ nhau trong các khối kết tụ. Ngoài ra, sự sắp xếp của các hạt anatase TiO_2 tạo các khe bề dày khoảng 0,34–0,37 nm, tạo nên bề mặt thứ cấp, làm tăng diện tích riêng của mẫu FTO/Ti.



Hình 3.31. Ảnh SEM của xúc tác: FTO (a) và 20FTO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 10 nm (e) của xúc tác 10FTO/Ti.

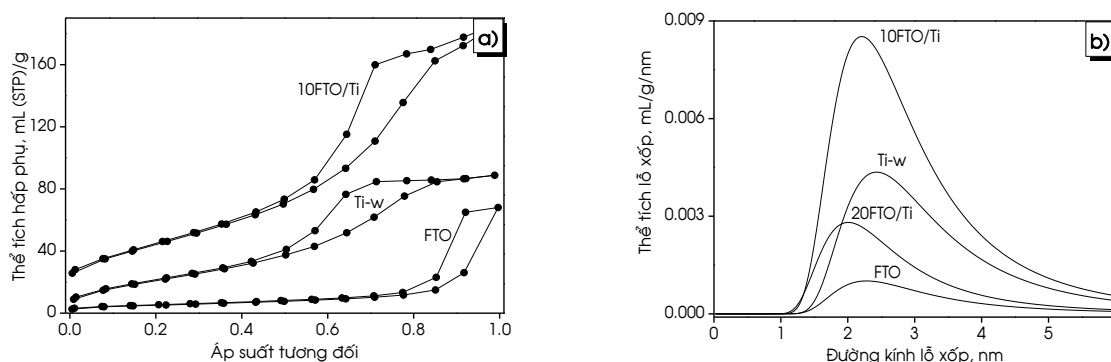
Thành phần nguyên tố của các xúc tác FTO và 10FTO/Ti được xác nhận qua phổ EDX (Hình 3.32). Các đỉnh ở 0,4 và 4,5 keV thể hiện cho sự hiện diện của Ti. Trong

khi đó, đỉnh ở 0,5 keV thể hiện sự hiện diện của O. Sự xuất hiện của Fe trên phổ EDX ở 0,7 và 6,4 keV. Phần trăm khối lượng của các nguyên tố Fe, Ti và O của xúc tác FTO xác định được từ phổ EDX lần lượt là 43,9; 28,6 và 27,6%, khá phù hợp với tỉ lệ khối lượng lý thuyết của Fe_2TiO_5 (46,7% Fe; 20,0% Ti và 33,3% O). Trong khi đó, thành phần khối lượng của Fe, Ti và O trên xúc tác 10FTO-Ti tương ứng là 2,1; 59,0 và 38,9% xấp xỉ với giá trị tính toán lý thuyết: 4,6% Fe, 56,0% Ti và 39,4% O. Từ kết quả EDX thu được có thể thấy, có sự hình thành của vật liệu dị cấu trúc.



Hình 3.32. Phổ EDX của các xúc tác: FTO (a) và 10FTO/Ti (b).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác Ti-w, FTO và 10FTO/Ti đều thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng IV theo phân loại IUPAC (Hình 3.33a) với vòng trễ ở áp suất tương đối $> 0,5$ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình. Đường kính lỗ xốp trên các xúc tác FTO/Ti, FTO và Ti-w có giá trị xấp xỉ nhau, khoảng 2 nm (Hình 3.33b), phù hợp cho kích thước phân tử CA.

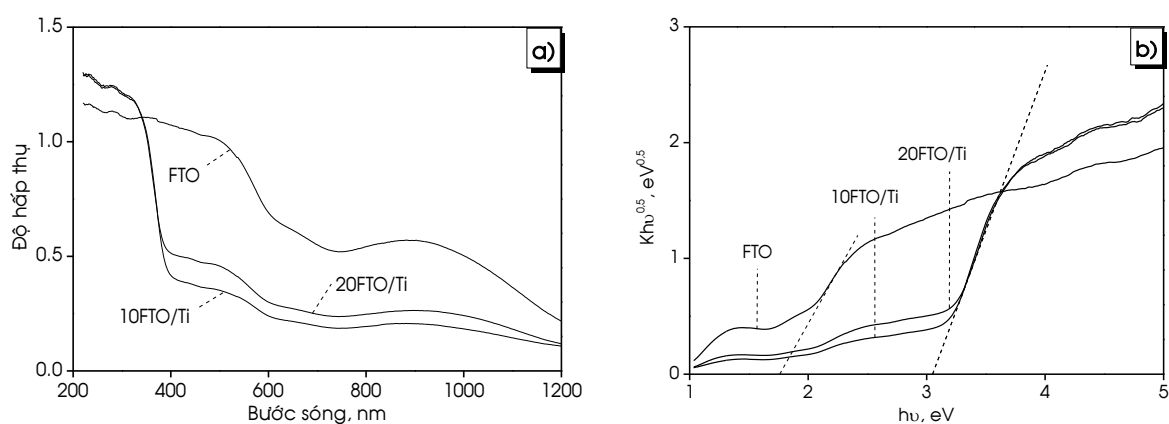


Hình 3.33. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp của các xúc tác Ti-w, FTO và FTO/Ti.

Diện tích bề mặt riêng BET của các xúc tác FTO, Ti-w, 10FTO/Ti và 20FTO/Ti có giá trị lần lượt là 18,1; 84,8; 163,2 và 86,3 m^2/g (Bảng 3.11). Từ kết quả có thể thấy, việc lai ghép FTO và TiO_2 thu được xúc tác cấu trúc dị thể có diện tích bề mặt riêng cao nhất ở hàm lượng FTO là 10%. Khi tăng hàm lượng FTO lên 20%, diện tích bề mặt riêng giảm đáng kể do FTO có diện tích bề mặt riêng nhỏ và do sự che phủ các

tâm hoạt động trên bề mặt của TiO_2 bởi FTO. Kết quả cho thấy các xúc tác dị cấu trúc FTO/Ti có diện tích bề mặt riêng được cải thiện đáng kể so với xúc tác FTO và Ti-w. Diện tích bề mặt riêng lớn tạo điều kiện thuận lợi cho việc cải thiện hoạt tính quang của chất bán dẫn vì cung cấp nhiều tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác [127].

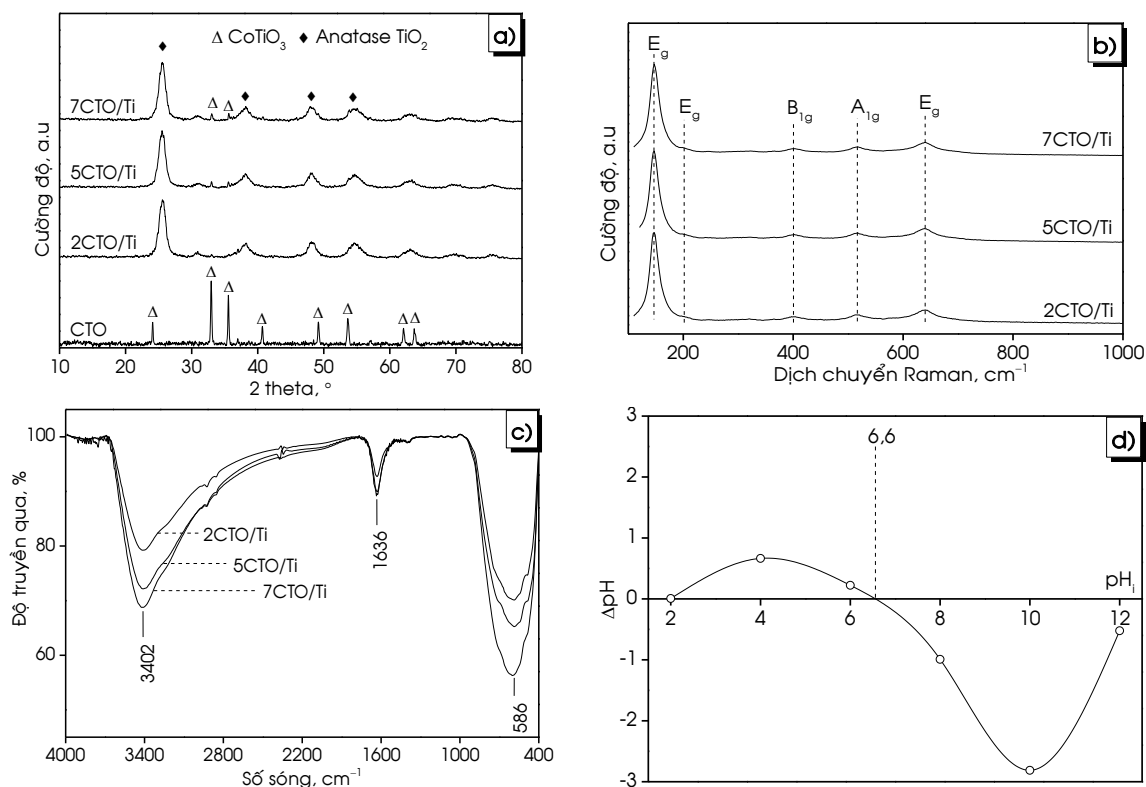
Kết quả từ phổ DRS ở Hình 3.34 cho thấy, các xúc tác FTO/Ti hấp thụ bước sóng vùng cận UV-A và xúc tác FTO hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến. Bước sóng hấp phụ của xúc tác FTO được xác định từ biểu đồ Tauc là 712,6 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm ở 1,74 eV, gần với kết quả đã được báo cáo trong các nghiên cứu của các nhóm tác giả trước đây [111, 219]. Đồ thị Tauc của các xúc tác 10FTO/Ti và 20FTO/Ti gần trùng nhau với năng lượng vùng cấm là 3,05 eV, tương ứng với bước sóng hấp phụ là 406,6 nm. Kết hợp FTO vào TiO_2 năng lượng vùng cấm của xúc tác dị thể cấu trúc FTO/Ti giảm so với xúc tác Ti-w ($E_g = 3,14$ eV) giúp tăng cường sự hấp thụ ánh sáng. Không giống với vật liệu hỗn hợp oxide $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ trên phổ DRS có hai cực đại hấp thụ ánh sáng ở 382 và 526 nm [220], phổ DRS của xúc tác FTO/Ti tổng hợp chỉ có một cực đại hấp thụ với cực đại ở 406,6 nm. Kết quả thu được cho thấy, cấu trúc dị thể được tạo thành trên xúc tác 10FTO/Ti và 20FTO/Ti.



Hình 3.34. Phổ tán xạ DRS (a) và đồ thị Tauc (b) của các xúc tác FTO/Ti.

3.3.2.3. Xúc tác CTO/Ti

Trên giản đồ XRD của các mẫu xúc tác dị cấu trúc CTO/Ti, xuất hiện pha anatase TiO_2 ở $2\theta = 25,7; 38,2; 48,1$ và $54,6^\circ$ (JCPDS 21-1272) và các đỉnh đặc trưng của CoTiO_3 ở $2\theta = 33,0$ và $35,6^\circ$ (JCPDS 77-1373). Sự hiện diện của pha CoTiO_3 bắt đầu xuất hiện khi hàm lượng CTO đạt tới 2% và cường độ đỉnh đặc trưng của CoTiO_3 tăng dần khi tiếp tục tăng hàm lượng CTO lên 5 và 7% (Hình 3.35a). Giản đồ XRD cho thấy chỉ có sự hiện diện của pha anatase TiO_2 và CoTiO_3 trong thành phần của các xúc tác CTO/Ti.



Hình 3.35. Giải đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c) và đồ thị xác định điện tích (d) của các xúc tác CTO/Ti.

Sự hiện diện của anatase TiO_2 trên các xúc tác CTO/Ti còn được xác nhận thông qua phân tích Raman. Phổ Raman của các xúc tác CTO/Ti được minh họa ở Hình 3.35b. Các đỉnh xuất hiện trên phổ Raman của các xúc tác CTO/Ti chỉ đặc trưng cho anatase TiO_2 ở 147, 199, 402, 517 và 641 cm^{-1} . Dao động hóa trị E_g của liên kết O-Ti-O thể hiện ở vị trí 147, 199 và 641 cm^{-1} . Ngoài ra, dao động uốn đối xứng B_{1g} xuất hiện ở 402 cm^{-1} và bất đối xứng A_{1g} xuất hiện ở 517 cm^{-1} đặc trưng liên kết O-Ti-O [185].

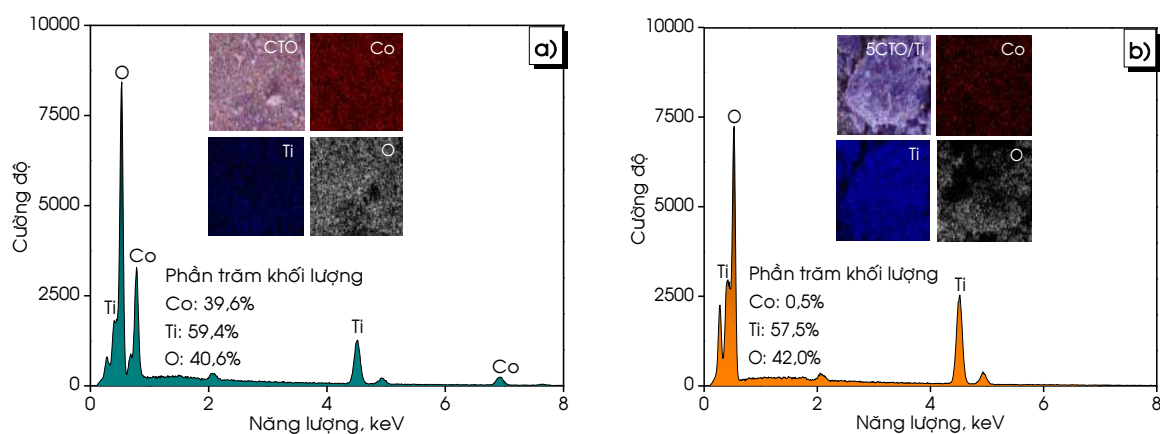
Bảng 3.11. Tính chất lý-hóa, quang-hóa của các xúc tác CTO/Ti.

Xúc tác	d_{XRD} , nm		S_{BET} , m^2/g	V_{pore} , mL/g	d_{pore} , nm	E_g , eV	λ , nm
	Anatase	CTO					
Ti-w	7,1	—	84,8	0,100	2,44	3,14	394,9
CTO	—	39,9	11,4	0,015	2,42	2,26	548,7
2CTO/Ti	6,9	29,9	—	—	—	—	—
5CTO/Ti	7,9	30,9	130,5	0,171	2,44	3,14	394,9
7CTO/Ti	8,5	31,5	120,7	0,078	2,10	3,10	400,0

Sự hiện diện của nhóm -OH và nước hấp phụ trên bề mặt các xúc tác CTO/Ti được xác định thông qua phân tích phổ FTIR (Hình 3.35c). Trên phổ FTIR cường độ

đỉnh đặc trưng cho các nhóm hydroxyl tăng khi thêm CTO cho thấy, sự hiện diện của CTO thuận lợi trong việc hình thành các gốc hydroxyl trên chất xúc tác CTO/Ti, sẽ cải thiện hoạt tính quang oxy hóa. Sự phụ thuộc điện tích bề mặt vào pH của xúc tác 5CTO/Ti được kết quả trình bày ở Hình 3.35d. Điểm đẳng điện của xúc tác 5CTO/Ti có giá trị là 6,6.

Thành phần nguyên tố của các xúc tác CTO và 5CTO/Ti được xác nhận qua phổ EDX (Hình 3.36). Các đỉnh ở 0,4 và 4,5 keV thể hiện cho sự có mặt của Ti. Trong khi đó, đỉnh ở 0,5 keV thể hiện sự có mặt của O. Sự xuất hiện của Co trên phổ EDX ở 0,8 và 6,9 keV. Kết quả thu được từ Bảng 3.13 cho thấy thành phần khối lượng của các nguyên tố được xác định dựa trên phổ EDX của xúc tác CTO tương đối phù hợp với kết quả tính toán. Trong khi đó, ở xúc tác dị cấu trúc 5CTO/Ti giá trị thực nghiệm của Co thấp hơn và O cao hơn so với tính toán lý thuyết. Kết quả cho thấy, CoTiO_3 phân bố cả trên bề mặt và bên trong khối của xúc tác.



Hình 3.36. Phổ EDX của các xúc tác: CTO (a) và 5CTO/Ti (b).

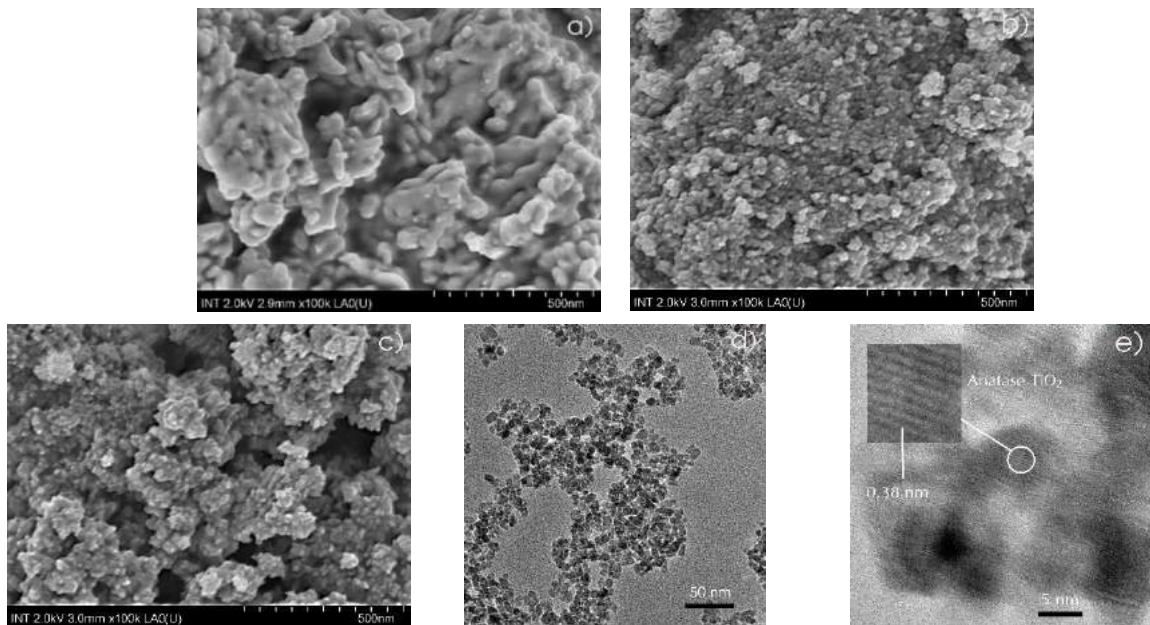
Bảng 3.12. Thành phần nguyên tố từ phổ EDX.

Xúc tác	Phần trăm khối lượng từ thực nghiệm, %			Phần trăm khối lượng từ tính toán, %		
	Co	Ti	O	Co	Ti	O
Ti-w	0	59,4	40,6	0	60,0	40,0
CTO	39,6	28,3	32,1	38,1	31,0	30,9
5CTO/Ti	0,5	57,5	42,0	3,5	57,3	39,2

Hình thái bề mặt của các xúc tác CTO, 5CTO/Ti và 7CTO/Ti được thể hiện ở ảnh SEM và TEM (Hình 3.37). Ảnh SEM (Hình 3.37a–c) cho thấy, ở mẫu CTO các hạt xúc tác dạng que kích thước khoảng 50–70 nm × 100 nm dính kết thành các khối lớn có bề mặt trơn nhẵn. Khi kết hợp với TiO_2 trong thành phần xúc tác dị cấu trúc CTO/Ti các hạt xúc tác chuyển sang dạng hình cầu kích thước khoảng 10–20 nm và

không còn hiện tượng dính kết và bề mặt xốp hơn. Ảnh TEM của mẫu 5CTO/Ti (Hình 3.37d, e) cho thấy xúc tác CTO/Ti tồn tại ở dạng các hạt hình cầu đều đặn, tách rời với kích thước khoảng vài nm. Trên các hạt xúc tác hiện diện các kênh anatase TiO_2 bề dày khoảng 0,38 nm (Hình 3.37e). Do đó, diện tích bề mặt riêng của xúc tác hỗn hợp CTO/Ti được cải thiện rõ rệt.

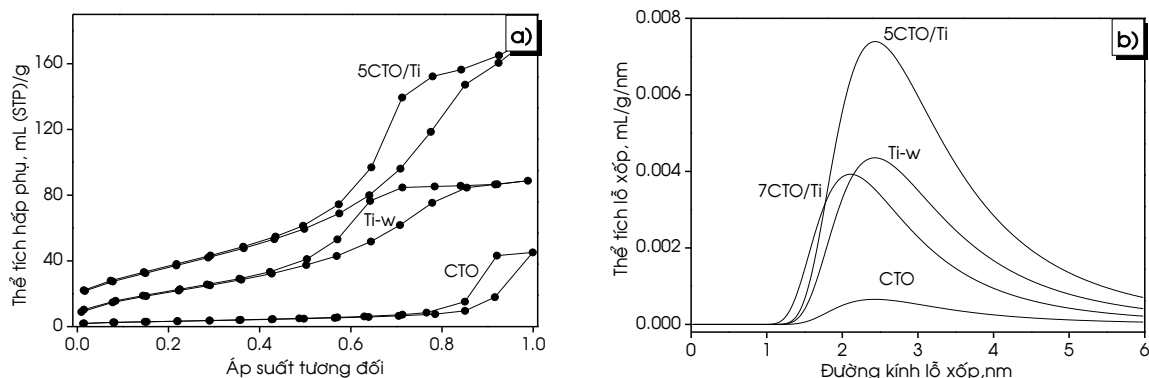
Trên xúc tác hỗn hợp 5CTO/Ti, tinh thể CoTiO_3 , thể hiện qua các hạt tối màu trên ảnh HR-TEM (Hình 3.37d), bám trên bề mặt các hạt TiO_2 anatase và xen vào trong lòng TiO_2 như đã được khẳng định qua thành phần nguyên tố Co thực nghiệm thấp hơn nhiều so với lý thuyết (0,5% so với 3,5%) (Bảng 3.13). Kết quả ảnh HR-TEM (Hình 3.37e) cho thấy, tinh thể CoTiO_3 và TiO_2 anatase kết hợp chặt chẽ với nhau để tạo thành giao diện mịn dọc theo ranh giới các pha. Các giao diện hình thành trong xúc tác cấu trúc dị thể CTO/Ti tạo điều kiện thuận lợi cho sự di chuyển của các hạt mang điện tích, hạn chế sự tái tổ hợp của lỗ trống-điện tử, giúp tăng hoạt tính quang xúc tác.



Hình 3.37. Ảnh SEM của các xúc tác: CTO (a) và 7CTO/Ti (b); ảnh SEM (c) và ảnh HR-TEM: thang đo 50 nm (d) và 5 nm (e) của xúc tác 5CTO/Ti.

Xúc tác dị cấu trúc CTO/Ti được tổng hợp với các hạt phân bố đồng đều và riêng biệt, thể hiện ở ảnh TEM. Kích thước hạt TiO_2 được ước tính từ ảnh TEM (Hình 3.37d), phân bố trong một phạm vi hẹp (5–7 nm); trong khi đó, kích thước của các hạt CTO quan sát được khoảng 2–3 nm. Ngoài ra, còn quan sát thấy nhiều kênh của TiO_2 anatase trong cấu trúc của xúc tác 5CTO/Ti. Ảnh HR-TEM của xúc tác 5CTO/Ti cho thấy khoảng cách giữa các kênh là 0,38 nm (Hình 3.37e). Đây được xem là nguyên

nhân dẫn đến diện tích bề mặt riêng của xúc tác 5CTO/Ti lớn hơn nhiều so với của CTO ($130,5 \text{ m}^2/\text{g}$ so với $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$), được thể hiện trong Bảng 3.12. Đáng chú ý, kích thước hạt của cả TiO_2 và CoTiO_3 trong xúc tác cấu trúc dị thể là nhỏ hơn kích thước tinh thể trung bình, được xác định từ các mẫu XRD. Điều này được giải thích là do sự xen kẽ và tương tác chặt chẽ giữa TiO_2 và CoTiO_3 , dẫn đến sự phân tách các tinh thể. Từ các kết quả thu được có thể khẳng định, cấu trúc dị thể của CTO/Ti được tạo thành.



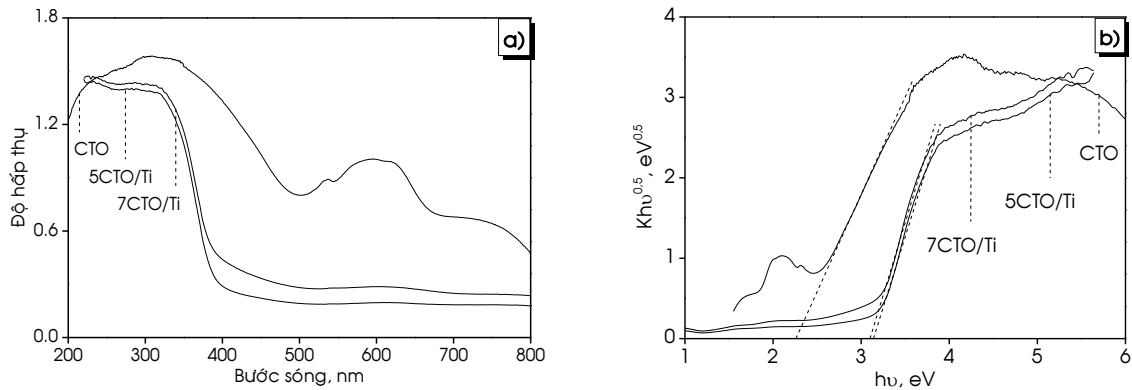
Hình 3.38. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (a) và phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các xúc tác CTO/Ti.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác Ti-w, CTO và 5CTO/Ti đều thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng IV theo phân loại IUPAC (Hình 3.38a). Đồ thị có một vòng trễ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình. Đặc điểm chung của các mẫu xúc tác hỗn hợp ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti là đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của chúng là sự kết hợp giữa đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của Ti-w và MTO. Nhờ sự kết hợp hai loại vật liệu đã mở rộng áp suất vùng trễ từ 0,8 xuống 0,5, nhờ đó diện tích bề mặt riêng của các xúc tác tăng. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng của 5CTO/Ti và 7CTO/Ti tương ứng đạt $130,5$ và $120,7 \text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn nhiều so với xúc tác CTO ($11,4 \text{ m}^2/\text{g}$) và Ti-w ($84,8 \text{ m}^2/\text{g}$).

Hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác: Ti-w, CTO và 5CTO/Ti tương ứng với các vòng trễ H1-H2. Xúc tác Ti-w và CTO xuất hiện vòng trễ không có điểm uốn loại H1, tương ứng với các lỗ xốp hình trụ. Dạng vòng trễ H2 của xúc tác 5CTO/Ti thể hiện cấu trúc lỗ xốp phức tạp, các lỗ xốp phân bố ngẫu nhiên và hệ thống lỗ xốp liên kết với nhau [107], ảnh hưởng đến các đặc tính cấu trúc của xúc tác 5CTO/Ti: diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp. Xúc tác 5CTO/Ti có đường đẳng nhiệt dốc nhất và độ lệch đáng kể nhất giữa các nhánh hấp phụ và giải hấp do đó có diện tích bề mặt riêng ($130,5 \text{ m}^2/\text{g}$); thể tích lỗ xốp ($0,171 \text{ mL/g}$) và kích thước lỗ xốp ($2,44 \text{ nm}$) lớn so với xúc tác Ti-w và CTO (Bảng 3.12).

Ngoài ra, ở đoạn đầu của các đường đẳng nhiệt của mẫu CTO, lượng hấp phụ tăng rất chậm khi tăng áp suất tương đối, chứng tỏ có sự hiện diện của các hạt có kích thước < 2 nm trong mẫu [198]. Đường kính lỗ của xúc tác CTO được xác định là 1,8 nm. Trong khi đó, đoạn đầu của đường đẳng nhiệt của các mẫu Ti-w và 5CTO/Ti dốc hơn, cho thấy đường kính lỗ lớn hơn, với giá trị lần lượt là 2,20 và 2,44 nm. Kết quả thu được cho thấy, việc thêm CTO vào TiO_2 đã cải thiện đáng kể đặc tính bề mặt của xúc tác thông qua việc hình thành các dị cấu trúc CTO/Ti. Mặc dù CTO có diện tích bề mặt riêng rất thấp ($8,5 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ nhỏ ($0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$), nhưng diện tích bề mặt riêng của các xúc tác dị cấu trúc CTO/Ti cao vượt trội so với các xúc tác Ti-w và CTO nhờ vào diện tích bề mặt thứ cấp tạo thành từ các khe giữa các hạt của các hạt xúc tác nhỏ, riêng biệt.

Từ kết quả có thể thấy, việc kết hợp CTO và TiO_2 thu được xúc tác cấu trúc dị thể CTO/Ti có diện tích bề mặt riêng cao nhất ở hàm lượng CTO là 5%. Khi tăng hàm lượng CTO lên 7%, diện tích bề mặt riêng giảm đáng kể là do sự che phủ các hạt CTO kích thước lớn hơn trên mặt bề mặt của TiO_2 . Đường kính lỗ xốp trên các xúc tác CTO/Ti, CTO và Ti-w có giá trị xấp xỉ nhau khoảng 2 nm (Hình 3.38b).



Hình 3.39. Phổ tán xạ (a) và đồ thị Tauc (b) của các xúc tác CTO/Ti.

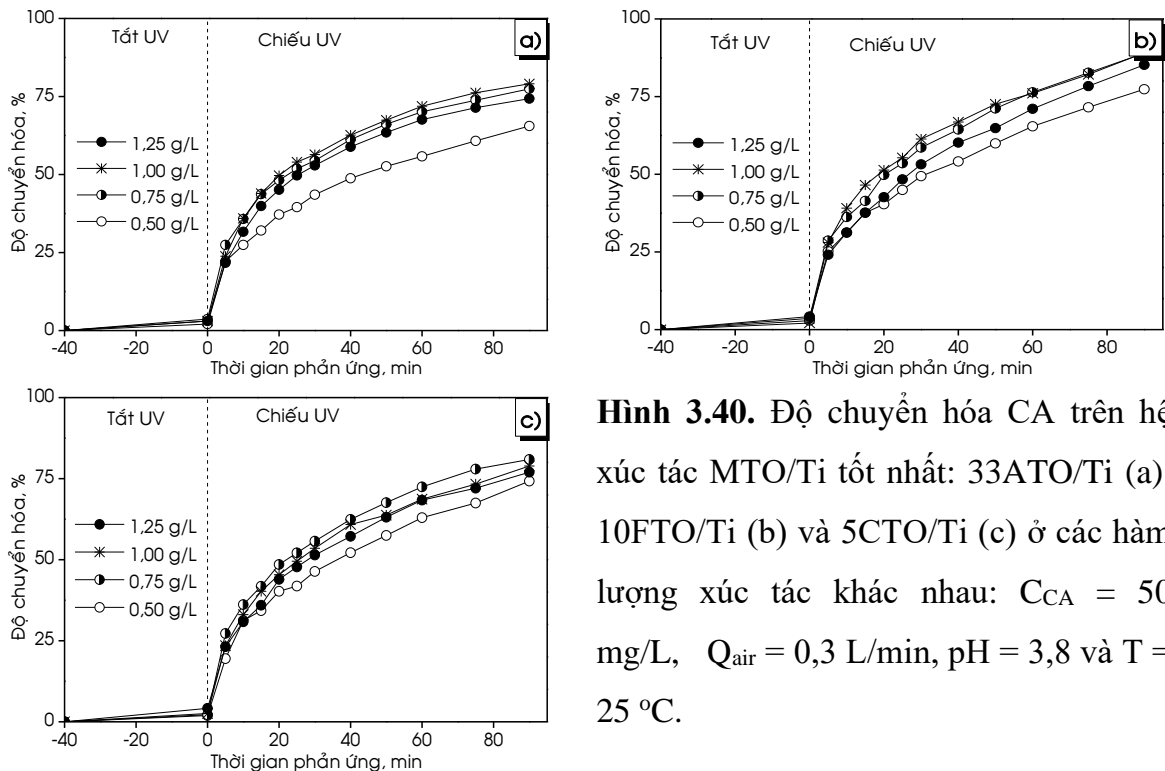
Phổ tán xạ ở Hình 3.39a cho thấy, xúc tác CTO hấp thụ ánh sáng ở hai vùng. Vùng UV với bước sóng dưới 500 nm do sự chuyển điện tích giữa O^{2-} với Ti^{4+} [221]. Vùng khả kiến nằm trong khoảng 500–670 nm, tập trung ở khoảng 574 nm là do sự chuyển đổi d-d của ion Co^{2+} [222]. Năng lượng vùng cấm của perovskite CTO xác định từ đồ thị Tauc có giá trị khoảng 2,26 eV (Hình 3.39b), gần với giá trị thu được trong các nghiên cứu trước đây: 2,28 eV [222] và 2,25 eV [223]. Khi CTO được thêm vào Ti-w, xuất hiện thêm dải hấp thụ ánh sáng khả kiến ở 500–670 nm. Năng lượng vùng cấm của xúc tác 5CTO/Ti và 7CTO/Ti lần lượt là 3,09 và 3,08 eV (Hình 3.39b), thấp hơn năng lượng vùng cấm của xúc tác Ti-w (3,14 eV). Với hàm lượng 7% CTO

cường độ của đỉnh hấp thụ ánh sáng khả kiến trên xúc tác 7CTO/Ti tăng rõ rệt so với xúc tác 5CTO/Ti. Có thể thấy, perovskite CoTiO_3 hoạt động như chất nhạy quang để tăng cường sự hấp thụ ánh sáng trong thành phần của các xúc tác CTO/Ti. Việc mở rộng sự hấp phụ về vùng ánh sáng khả kiến thuận lợi cho việc tăng cường hoạt tính của xúc tác dị cấu trúc [224]. Với giá trị năng lượng vùng cấm thu được, ánh sáng UV-A là thích hợp để kích hoạt tính xúc tác quang.

Tóm lại, các xúc tác dị cấu trúc ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel nhiệt độ thấp kết hợp với phương pháp thủy nhiệt trong môi trường nước. Các xúc tác dị cấu trúc ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti có các đặc tính vượt trội so với xúc tác Ti-w và MTO như kích thước hạt nhỏ hơn, diện tích bề mặt riêng cao hơn, thể tích lỗ xốp lớn và năng lượng vùng cấm thu hẹp.

3.3.3. Hoạt tính của hệ xúc tác MTO/Ti ở điều kiện phản ứng khác nhau

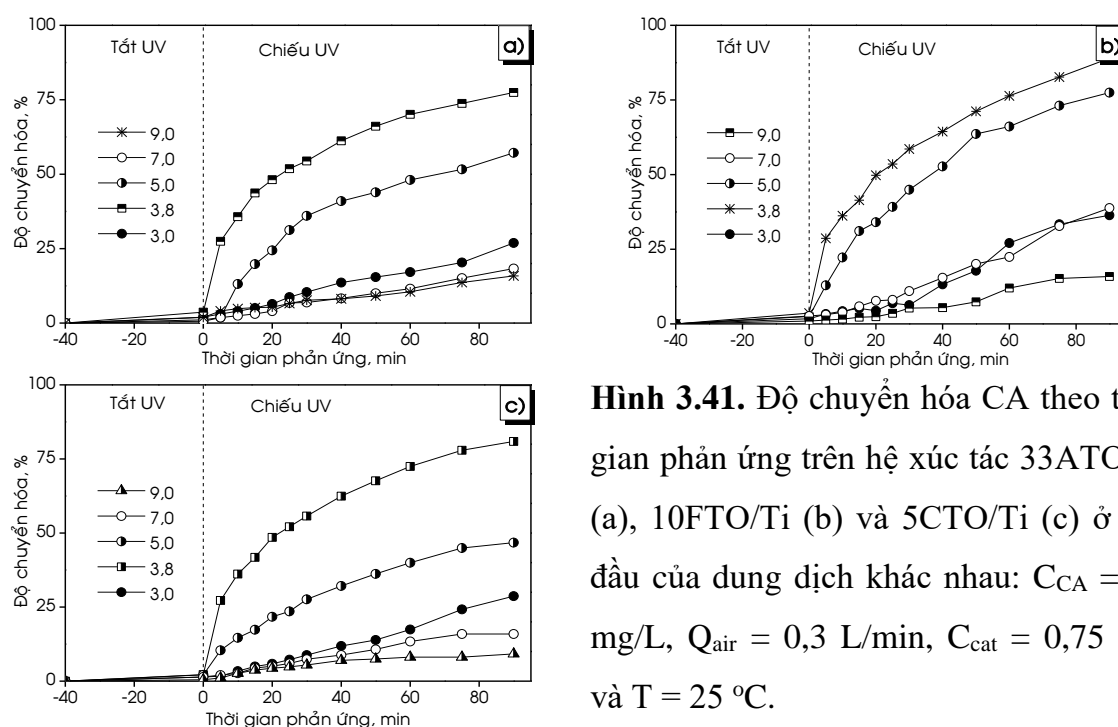
Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến sự phân hủy CA được tiến hành khảo sát để tìm ra các điều kiện phản ứng tốt nhất và kết quả được trình bày ở Hình 3.40.



Hình 3.40. Độ chuyển hóa CA trên hệ xúc tác MTO/Ti tốt nhất: 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở các hàm lượng xúc tác khác nhau: $C_{CA} = 50$ mg/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8 và $T = 25$ °C.

Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến sự phân hủy CA của các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được trình bày ở phụ lục 3.21 và Hình 3.40. Kết quả khảo sát cho thấy, hàm lượng xúc tác phù hợp nhất cho phản ứng phân hủy CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti đều là 0,75 g/L. Khi tăng hàm lượng xúc tác trong khoảng 0,50–0,75 g/L độ chuyển hóa CA tăng khoảng 8–15%.

Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác lên 1,00 g/L độ chuyển hóa CA tăng không đáng kể trên xúc tác 33ATO/Ti và 10FTO/Ti và có xu hướng giảm trên xúc tác 5CTO/Ti. Với hàm lượng xúc tác 1,25 g/L, độ chuyển hóa CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti đều thấp. Theo nghiên cứu của nhóm các tác giả cho thấy, khối lượng xúc tác tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt: khi hàm lượng xúc tác tăng diện tích bề mặt tiếp xúc tăng, góp phần tăng hiệu quả xúc tác nhờ vào sự hiện diện của nhiều tâm hoạt động. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất xúc tác vượt qua ngưỡng tối ưu sẽ gây ra sự hấp phụ cạnh tranh dẫn đến giảm hiệu quả phản ứng. Ngoài ra, lượng xúc tác dư còn làm tăng độ đục của dung dịch, gây ra hiệu ứng chắn ánh sáng làm giảm hiệu quả phản ứng phân hủy CA [190, 225, 226].

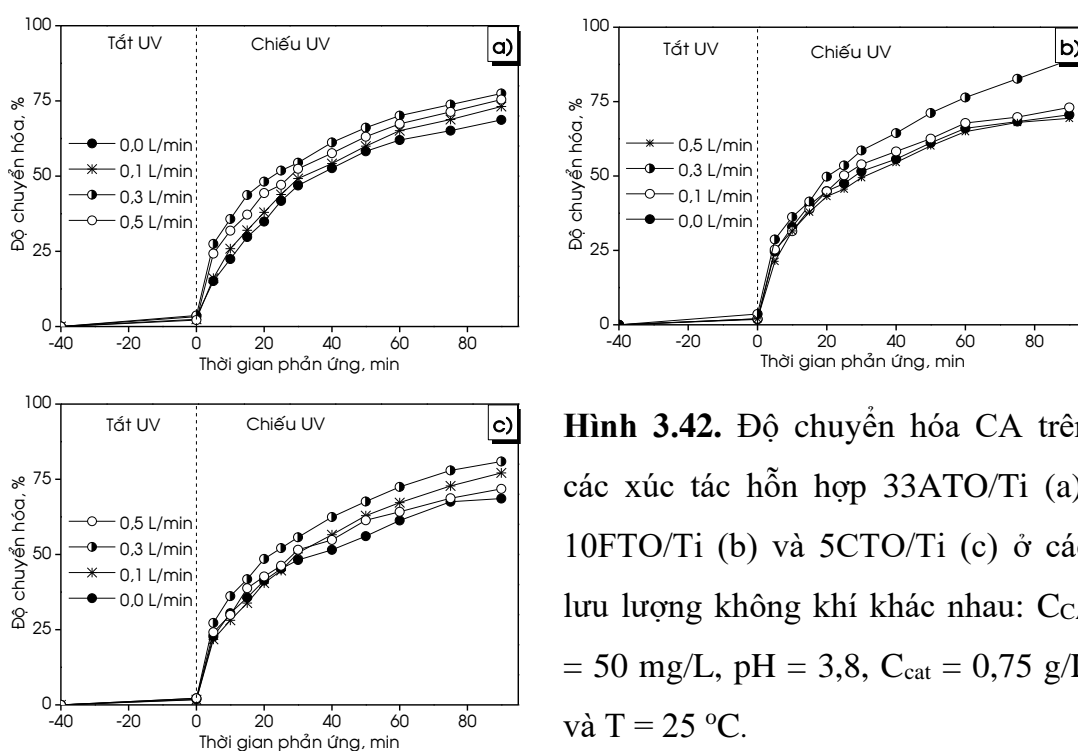


Hình 3.41. Độ chuyển hóa CA theo thời gian phản ứng trên hệ xúc tác 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở pH đầu của dung dịch khác nhau: $C_{CA} = 50$ mg/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, $C_{cat} = 0,75$ g/L và $T = 25$ °C.

Ảnh hưởng của pH đầu của dung dịch CA đến hoạt tính của xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được trình bày ở phụ lục 3.22 và Hình 3.41. Kết quả khảo sát cho thấy, pH tốt nhất cho sự chuyển hóa CA trên các xúc tác là 3,8. Khi tiếp tục tăng pH của dung dịch lần lượt lên các giá trị 5,0; 7,0 và 9,0 thì độ chuyển hóa CA giảm đáng kể. Tương tự, giá trị pH = 3,0 cũng không thuận lợi cho việc chuyển hóa CA. Qua đó có thể đưa ra kết luận, pH tốt nhất cho phản ứng chuyển hóa CA trên các xúc tác là 3,8.

Ảnh hưởng của lưu lượng không khí đến hoạt tính quang trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti thể hiện được trình bày ở phụ lục 3.23 và Hình 3.42. Kết quả khảo sát cho thấy, khi không có không khí độ chuyển hóa CA sau 90

min đạt khoảng 70%. Hoạt tính của xúc tác cải thiện đáng kể với sự hiện diện của oxy không khí. Lưu lượng không khí tốt nhất cho sự chuyển hóa CA trên các xúc tác là 0,3 L/min. Tiếp tục tăng hàm lượng không khí lên 0,5 L/min độ chuyển hóa CA giảm. Nghiên cứu phản ứng phân hủy methylene blue trên xúc tác $\text{CoTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ của nhóm tác giả Wangkawong cho thấy, khi có mặt của O_2 hiệu suất đạt 12,2%, còn khi thực hiện phản ứng trong môi trường N_2 phản ứng gần như không diễn ra. Theo kết quả nghiên cứu, có sự tái tổ hợp electron-lỗ trống, làm cho sự tạo thành HO^\bullet và OO^\bullet giảm. Ngoài ra, O_2 hòa tan đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn chặn sự tái tổ hợp electron-lỗ trống [107].



Hình 3.42. Độ chuyển hóa CA trên các xúc tác hỗn hợp 33ATO/Ti (a), 10FTO/Ti (b) và 5CTO/Ti (c) ở các lưu lượng không khí khác nhau: $C_{\text{CA}} = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3,8$, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$ và $T = 25^\circ\text{C}$.

Kết quả cho thấy, trên các xúc tác dị cấu trúc: 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti việc giảm tốc độ lưu lượng không khí dường như không làm giảm hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Giảm lưu lượng không khí từ 0,5 xuống 0 L/min dẫn đến độ chuyển hóa CA sau 90 min phản ứng giảm 7% đối với xúc tác 33ATO/Ti (75,5 xuống 68,7%), giảm 3% đối với xúc tác 5CTO/Ti (71,8 xuống 68,6%) và hầu như không thay đổi trên xúc tác 10FTO/Ti (69,4% so với 70,6%). Đặc biệt, khi thực hiện phản ứng trong môi trường khí N_2 (không có oxy), độ chuyển hóa CA sau 90 min phản ứng vẫn đạt giá trị cao: 68,7% (33ATO/Ti), 70,6% (10FTO/Ti) và 68,6% (5CTO/Ti). Ở cùng điều kiện phản ứng trong môi trường khí N_2 , độ chuyển hóa CA sau 90 min phản ứng trên xúc tác ATO đạt 34,5%; trong khi đó, quá trình phân hủy CA hầu như không diễn ra trên xúc tác FTO và CTO. Kết quả thu được cho thấy, so với xúc tác MTO (ATO, FTO và

CTO), xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti (33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti) có hoạt tính xúc tác quang tốt là do sự hấp thụ ánh sáng được cải thiện và sự phân tách electron-lỗ trống hiệu quả nhờ vào sự hình thành liên kết giữa MTO và Ti-w và sự cải thiện các tính chất hóa lý [227].

Thành phần MTO (ATO, FTO và CTO) hiện diện trong xúc tác dị cấu trúc thể hiện hai vai trò quan trọng: (i) tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và (ii) tăng cường việc phân tách electron-lỗ trống do sự lai tạo giữa TiO_2 với MTO. Khi kết hợp TiO_2 với MTO, sự chuyển điện tích electron-lỗ trống trở nên hiệu quả giữa hai vật liệu (MTO và TiO_2) và khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy được cải thiện. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, MTO có thể được kích hoạt để tạo ra các cặp electron-lỗ trống và hoạt động như chất cảm quang chuyển điện tử đến vùng dẫn của TiO_2 . Trên giản đồ XRD và phổ Raman của các chất xúc tác MTO/Ti xác nhận có sự tạo thành MTO, anatase TiO_2 và sự kết hợp của tinh thể MTO với anatase TiO_2 tạo thành liên diện, tạo điều kiện thuận lợi cho sự di chuyển của các hạt mang điện, hạn chế tái tổ hợp các cặp electron-lỗ trống và tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Ngoài ra, số lượng nhóm hydroxyl trên các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti tăng lên đáng kể so với xúc tác MTO và Ti-w thể hiện trên phổ FTIR.

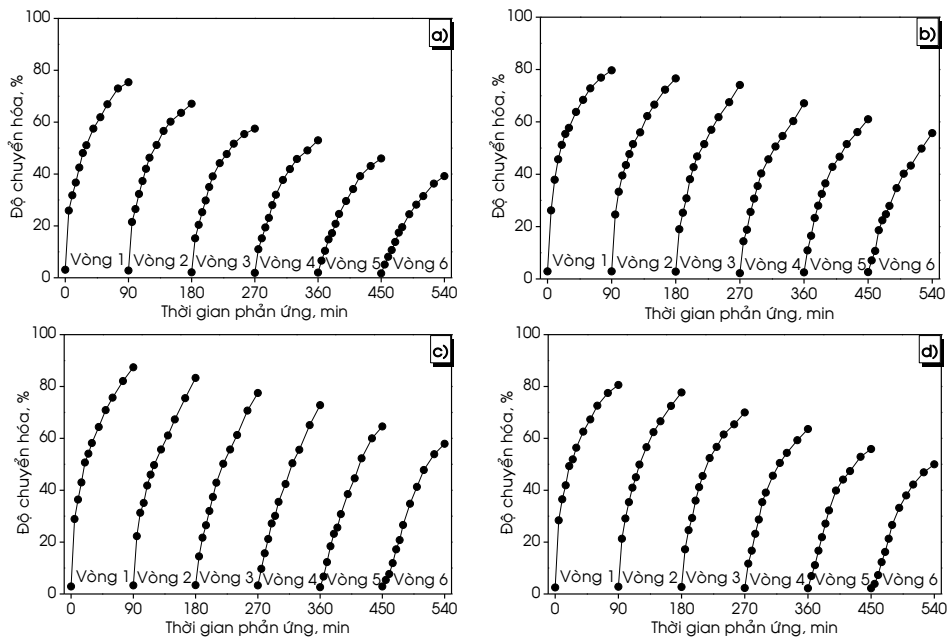
Từ các kết quả thu được, điều kiện tốt nhất cho phản ứng quang hóa phân hủy CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti là $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min và $pH = 3,8$. Độ chuyển hóa CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti sau 90 min phản ứng lần lượt là 77,5; 89,0 và 80,9%, cao hơn so với xúc tác Ti-w thuần (75,2%) và cao hơn nhiều so với các xúc tác: ATO (44,2%), FTO (8,6%) và CTO (4,6%).

3.3.4. So sánh tính chất và hoạt tính quang của các hệ xúc tác

3.3.4.1. Khả năng tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng của xúc tác quang có vai trò quan trọng cho các ứng dụng thực tế. Khả năng tái sử dụng của các xúc tác Ti-w, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được khảo sát ở các điều kiện phản ứng phù hợp nhất đã xác định ở trên. Hoạt tính của các xúc tác Ti-w, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở các vòng phản ứng khác nhau được trình bày lần lượt ở các phụ lục: 3.24–3.27. Hình 3.43 thể hiện độ chuyển hóa CA của các xúc tác sau 6 vòng tái sử dụng, thời gian mỗi vòng phản ứng là 90 min. Kết quả khảo sát cho thấy, các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti có độ bền tốt

hơn so với xúc tác Ti-w. Sau 6 vòng tái sử dụng, độ chuyển hóa X_{90} trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti, 5CTO/Ti giảm so với độ chuyển hóa X_{90} lần đầu lần lượt là 30,1; 33,8; 38,0% so với 48,0% trên xúc tác Ti-w, nghĩa là trung bình giảm 3–5% sau mỗi chu kỳ phản ứng. Độ chuyển hóa CA giảm sau các vòng sử dụng có thể do hàm lượng của xúc tác thất thoát trong quá trình thu hồi, tách xúc tác ra khỏi dung dịch để tiến hành các mẻ phản ứng tiếp theo [126]. Ở các xúc tác dị cấu trúc khi hàm lượng MTO cao lượng giảm hoạt tính sau các lần tái sử dụng giảm. Xúc tác Ti-w có mức độ giảm cao nhất, tiếp đến là 5CTO/Ti, 10FTO/Ti và ít nhất trên mẫu 33ATO/Ti. Nguyên nhân là do các vật liệu MTO có khối lượng riêng lớn hơn so với Ti-w dẫn đến các xúc tác: 5CTO/Ti, 10FTO/Ti và 33ATO/Ti dễ thu hồi so với xúc tác Ti-w.



Hình 3.43. Khả năng tái sử dụng của các xúc tác: Ti-w (a), 33ATO/Ti (b), 10FTO/Ti (c) và 5CTO/Ti (d): $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $C_{\text{CA}} = 50 \text{ mg/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$ và $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.4.2. Tính chất và hoạt tính quang

Tính chất và hoạt tính của các xúc tác điển hình được tóm tắt ở Bảng 3.14. Quy luật tác động của MTO lên TiO_2 trong hệ xúc tác hỗn hợp tương tự nhau. Đặc điểm chung của các xúc tác hỗn hợp MTO/Ti là có thành phần pha tương đồng, đều có TiO_2 anatase và pha MTO tương ứng. Nghĩa là các thành phần cơ bản của Ti-w và MTO được bảo toàn và kích thước tinh thể không khác biệt với xúc tác đơn. Tuy nhiên, thêm MTO làm giảm kích thước hạt xúc tác và tạo thành các hạt xúc tác có kích thước khoảng 5 nm, tạo nên diện tích bề mặt riêng thứ cấp từ khoảng trống giữa các hạt, nhờ đó làm tăng diện tích bề mặt riêng mặc dù kích thước trung bình của lỗ xốp không thay

đôi. Sự kết hợp TiO₂ với vật liệu oxide kim loại kép có xu hướng làm giảm năng lượng vùng cấm, mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến và hoạt tính quang xúc tác của xúc tác hỗn hợp được cải tiến so với TiO₂. Nhìn chung, tính chất hóa lý và quang hóa của các xúc tác hỗn hợp MTO/Ti tương tự nhau, do đó hoạt tính của các hệ xúc tác hỗn hợp khác nhau không nhiều.

Bảng 3.13. So sánh tính chất hóa-lý, quang-hóa và hoạt tính của các xúc tác điển hình.

Xúc tác	d _{XRD} , nm		S _{BET} , m ² /g	V _{pore} , mL/g	d _{pore} , nm	E _g , eV	PZC	X ₉₀ ^{*)} , %	ΔX ₉₀ ^{**)} , %
	Anatase	ATO							
Ti-a	7,9	–	58,7	0,076	2,50	3,08	3,1	92,3	
Ti-w	7,1	0	84,8	0,100	2,44	3,14	6,9	75,2	48,0
ATO	–	33,6	26,8	0,028	2,16	3,18	6,2	44,2	–
FTO	–	30,9	18,1	0,022	2,28	1,74	–	8,5	–
CTO	–	39,9	11,4	0,015	2,42	2,26	–	4,6	–
33ATO/Ti	7,0	33,7	209,3	0,268	2,40	3,06	6,4	77,5	30,1
10FTO/Ti	6,7	29,9	163,2	0,178	2,20	3,05	6,4	89,0	33,8
5CTO/Ti	7,9	30,9	136,9	0,171	2,44	3,14	6,6	80,9	38,0

^{*)} Hàm lượng xúc tác C_{cat} = 0,25 g/L trên xúc tác Ti-a và 0,75 g/L trên các xúc tác còn lại.

^{**)} Độ giảm độ chuyển hóa CA sau 90 min phản ứng sau 6 vòng phản ứng.

Trong ba xúc tác titanate, xúc tác ATO có hoạt tính cao nhất và cao hơn nhiều so với FTO và CTO. Nguyên nhân dẫn đến hoạt tính quang của Fe₂TiO₅ và CoTiO₃ thấp là do sự tái kết hợp cao của cặp electron-lỗ trống và diện tích bề mặt riêng thấp. Ngoài ra, hoạt độ thấp của FTO có thể liên quan với giá trị năng lượng vùng cấm thấp hơn giá trị tối ưu 2,2 eV, còn hoạt độ thấp của mẫu CTO có thể liên quan đến thành phần pha có lẫn tạp chất là Co₃O₄ và TiO₂ pha rutile. Ưu điểm của Fe₂TiO₅ là vật liệu rẻ tiền, không độc hại, có tính độ bền hóa học cao và sẵn có trong tự nhiên, thuận lợi cho việc nghiên cứu ứng dụng thực tế trong công nghệ xử lý nước thải ở quy mô công nghiệp. Ngoài ra, Fe₂TiO₅ có từ tính nên dễ dàng thu hồi và tái sử dụng, giúp tiết kiệm chi phí. So với TiO₂, Fe₂TiO₅ có thể giảm sự tái kết hợp của các electron-lỗ trống trong phản ứng quang xúc tác [118], cũng như tận dụng năng lượng ánh sáng khả kiến cho phản ứng quang [228].

Việc kết hợp MTO với TiO₂ đã tận dụng được các ưu điểm của hai loại vật liệu và tạo thành cấu trúc hỗn hợp, cải thiện tính chất và hoạt tính của xúc tác. So với xúc tác Ti-a, Ti-w và ATO, xúc tác 67ATO/Ti-a (thủy nhiệt trong môi trường acid) và 33ATO/Ti-w (thủy nhiệt trong nước) có hoạt tính phân hủy CA tốt hơn dưới sự chiếu

xạ của ánh sáng UV. Độ chuyển hóa CA cao nhất của xúc tác 67ATO/Ti-a đạt 88,5% và xúc tác 33ATO/Ti-w đạt 70,1% sau 60 min phản ứng, cao hơn so với xúc tác ATO (38,0%) và Ti-w (67,1%) nhưng thấp hơn xúc tác Ti-a (90,1%). Xúc tác 33ATO/Ti-w được tổng hợp trong môi trường trung tính có hoạt tính thấp hơn so với xúc tác 67ATO/Ti được tổng hợp trong môi trường acid. Tuy nhiên, việc sử dụng nước làm môi trường tổng hợp có mang lại nhiều thuận lợi so với môi trường acid. Sự phân tán của ATO thành các hạt nhỏ hơn bởi sự có mặt của TiO_2 (3–5 nm so với 20 nm) góp phần làm giảm sự tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống và tăng hoạt tính quang xúc tác.

Hệ xúc tác dị cấu trúc FTO/Ti và CTO/Ti, tương tự như xúc tác dị cấu trúc ATO/Ti, hoạt tính quang của các xúc tác tăng nhờ vào diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn và giảm năng lượng vùng cấm so với Ti-w. Cấu trúc điện tử và nguyên tử của Fe_2TiO_5 tương thích với TiO_2 [229, 230] cho phép phân tách tốt các lỗ trống và hạn chế sự tái kết hợp của các electron-lỗ trống, tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển các nhóm hydroxyl trên bề mặt [231]. Xúc tác dị cấu trúc FTO/Ti với các tính chất nổi bật như diện tích bề mặt riêng cao gấp 6 lần so với xúc tác FTO, thể tích lỗ lớn, kích thước tinh thể nhỏ, năng lượng vùng cấm nhỏ và giảm sự tái tổ hợp của các electron với lỗ trống cho hiệu suất quang xúc tác cao. Xúc tác 10FTO/Ti có hoạt tính quang tốt nhất với độ chuyển hóa CA sau phản ứng 90 min cao nhất đạt 89,0%, cao hơn nhiều so với giá trị thu được trên xúc tác FTO (8,5%) và xúc tác Ti-w (74,8%) ở các điều kiện phản ứng tốt nhất.

Khi kết hợp TiO_2 với CTO đã loại bỏ được sự hiện diện của các tạp chất trong vật liệu tổng hợp. Trong thành phần pha của CTO/Ti ngoài thành phần chính là perovskite không tồn tại các oxit, đồng thời TiO_2 tồn tại ở pha anatase hoạt tính cao hơn pha rutile. Xúc tác 5CTO/Ti có độ chuyển hóa 90 min CA cao nhất đạt 80,9%. Xúc tác CTO/Ti trong nghiên cứu hiện tại thể hiện hoạt tính quang cao hơn hẳn so với TiO_2 liên quan đến sự hình thành cấu trúc dị thể.

Các nguyên nhân tương tự cải thiện hoạt tính khi kết hợp TiO_2 với perovskite cũng được công bố trong nghiên cứu [211]. Theo các tác giả thêm NiTiO_3 cải thiện các đặc tính của xúc tác TiO_2 như tăng diện tích bề mặt riêng, giảm kích thước hạt xúc tác, tăng hấp thụ ánh sáng và sự phân tách điện tích. Trong đó kích thước hạt có ảnh hưởng quan trọng đến tính chất của chất xúc tác. Theo các tác giả [232, 233], hoạt tính quang xử lý các hợp chất hữu cơ tỉ lệ nghịch với kích thước hạt nano TiO_2 : khi kích thước hạt

tăng lên, hằng số tốc độ quang xúc tác giảm theo cấp số nhân. Nguyên nhân là do số lượng các tâm hoạt động bề mặt tăng và sự chuyển điện tích dễ dàng hơn khi kích thước hạt xúc tác giảm [234].

Việc kết hợp TiO_2 với pseudobrookite như Fe_2TiO_5 tạo thành xúc tác dị cấu trúc tăng cường hoạt tính quang được công bố trong một số nghiên cứu [235, 236]. Nhóm nghiên cứu của tác giả Lou đã tổng hợp và ứng dụng xúc tác dị cấu trúc $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ cho phản ứng phân hủy quang Rhodamine B (RhB) dưới sự chiếu sáng của ánh sáng khả kiến. Xúc tác FT4 với hàm lượng 40% Fe_2TiO_5 kết hợp với P25 có hoạt tính cao nhất, hiệu suất phân hủy RhB cao hơn so với P25 và Fe_2TiO_5 . Hoạt tính quang được tăng cường là do sự kết tinh tốt, kích thước hạt nhỏ và thu hẹp giá trị năng lượng vùng cấm [237]. Nhóm nghiên cứu của tác giả Cong đã tổng hợp thành công xúc tác dị cấu trúc $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ cho phản ứng quang phân hủy Rhodamine B. Xúc tác tổng hợp có dạng hình cầu với diện tích bề mặt riêng $220 \text{ m}^2/\text{g}$ và hoạt tính quang gấp ba lần so với xúc tác P25 [238]. Nhóm nghiên cứu của tác giả Lou đã tổng hợp thành công xúc tác $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel. Hiệu suất loại bỏ Rhodamine B đạt 96% sau 60 min phản ứng cao gấp 3 lần so với xúc tác P25 và Fe_2TiO_5 trên xúc tác chứa 40% khối lượng Fe_2TiO_5 [127].

Ngoài việc kết hợp với TiO_2 , trong một số nghiên cứu, CTO còn được tạo thành hỗn hợp với các chất bán dẫn khác để khắc phục nhược điểm tạo thành xúc tác quang hiệu quả hơn. Xúc tác $\text{CoTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ tạo ra sự phân tách điện tích hiệu quả và tăng cường hoạt tính quang cho sự phân hủy methylene blue [107]. Xúc tác dị cấu trúc $\text{CoTiO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ thu được bằng cách kết hợp xúc tác hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy CoTiO_3 ($E_g = 2,33 \text{ eV}$) với xúc tác $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có năng lượng vùng cấm thấp ($E_g = 2,68 \text{ eV}$) để tăng cường hoạt tính quang cho sự phân hủy của methyl orange dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy. So với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và CoTiO_3 , xúc tác $\text{CoTiO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ có sự phân tách electron-lỗ trống hiệu quả, tăng cường hoạt tính xúc tác [239]. Hassan và cộng sự đã tổng hợp $\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel và sử dụng làm xúc tác cho phản ứng phân hủy Rhodamine 6G dưới ánh sáng khả kiến. Độ chuyển hóa Rhodamine 6G đạt 56% sau 5 h phản ứng, cao gấp 6 lần so với TiO_2 (9%) [128].

Một perovskite khác được nghiên cứu làm xúc tác quang cho chuyển hóa các chất ô nhiễm là perovskite NiTiO_3 . Tương tự perovskite CoTiO_3 và NiTiO_3 có năng lượng vùng cấm thấp ($\sim 2,20 \text{ eV}$) và hoạt tính phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A thấp ($X_{90} = 3,8\%$ [240]), xấp xỉ với CoTiO_3 ($X_{90} = 4,6\%$). Nguyên nhân dẫn đến hoạt tính

quang xúc của NiTiO_3 thấp là do cấu trúc tinh thể của NiTiO_3 bao gồm các lớp NiO_6 và TiO_6 xen kẽ, tạo ra một khoảng trống năng lượng lớn từ các orbital lai hóa Ni 3d và O 2p đến các orbital Ti 3d chiếm ưu thế, đồng thời ngăn cản sự chuyển điện tích từ Ni^{2+} đến Ti^{4+} và O 2p đến Ti 3d [239]. Kết hợp NiTiO_3 với TiO_2 làm thay đổi thành phần pha của TiO_2 từ anatase tinh khiết ($E_g = 3,20$ eV) sang hỗn hợp của anatase ($E_g = 3,20$ eV), rutile ($E_g = 3,10$ eV) và brookite ($E_g = 1,86$ eV); đồng thời, có sự chuyển điện tích từ O^{2-} đến Ti^{4+} của NiTiO_3 , làm giảm năng lượng vùng cấm [241], dịch chuyển dải ánh sáng hấp thụ từ vùng UV ($\lambda = 385$ nm) sang vùng UV-A ($\lambda = 404\text{--}412$ nm) với năng lượng vùng cấm 3,02 eV, thấp hơn CTO/Ti. Xúc tác $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ có diện tích bề mặt riêng (145,4 m^2/g) và thể tích lỗ (0,182 mL/g) lớn hơn CTO/Ti. Mặc dù tính chất hóa lý tốt hơn 5CTO/Ti, xúc tác 1% $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ có hoạt tính thấp hơn trong cùng điều kiện phản ứng. Với hàm lượng 1,0% NiTiO_3 , xúc tác $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ có hoạt tính quang tốt nhất cho sự phân hủy CA và độ chuyển hóa sau 90 min đạt 73,7% [241], cao hơn nhiều so với NiTiO_3 .

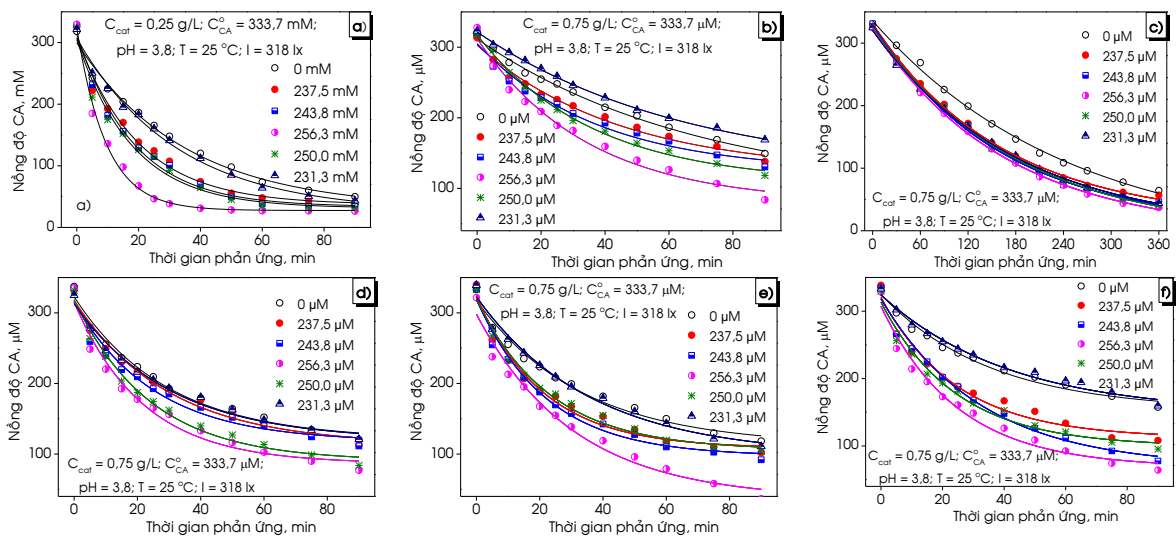
Tóm lại, trong luận án các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti đã được tổng hợp bằng cách lai tạo giữa MTO có giá trị năng lượng vùng cấm nhỏ với Ti-w thông qua phương pháp tổng hợp đơn giản và thân thiện với môi trường. So với xúc tác TiO_2 , sự kết hợp của TiO_2 với Fe_2TiO_5 , Al_2TiO_5 hoặc CoTiO_3 làm giảm đáng kể kích thước tinh thể, tăng diện tích bề mặt riêng, đồng thời giảm năng lượng vùng cấm, mở rộng vùng hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy so với TiO_2 (407 nm so với 395 nm). Độ chuyển hóa CA sau 90 min phản ứng lần lượt đạt 77,5% (33ATO/Ti); 89,0% (10FTO/Ti) và 80,9% (5CTO/Ti), cao hơn nhiều so với Fe_2TiO_5 (8,5%), Al_2TiO_5 (42,2%), CoTiO_3 (4,6%) và TiO_2 (75,2%). Ngoài ra, xúc tác dị cấu trúc FTO/Ti dễ dàng được thu hồi và tái sử dụng so với TiO_2 . Sau 6 vòng phản ứng hoạt tính quang phân hủy CA độ chuyển hóa X_{90} của các xúc tác dị cấu trúc giảm 30–38%, thấp hơn so với xúc tác Ti-w giảm 48%. Nhìn chung, cho đến nay, số lượng các công bố liên quan đến hoạt tính quang xúc tác dị cấu trúc pha TiO_2 cho phản ứng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ vẫn còn hạn chế. Tuy nhiên những kết quả ban đầu là rất đáng khích lệ. Các kết quả cho thấy, việc kết hợp pseudobrookite và perovskite với TiO_2 giảm giá trị năng lượng vùng cấm và cải thiện cấu trúc bề mặt của xúc tác truyền thống TiO_2 được xem là cách tiếp cận hiệu quả cho việc tổng hợp các xúc tác quang mới. Ngoài các xúc tác titanate: Fe_2TiO_5 , Al_2TiO_5 và CoTiO_3 , kết quả nghiên cứu ban đầu của hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti có thể hướng đến sự kết hợp các titanate có năng lượng vùng cấm thấp khác như NiTiO_3 và FeTiO_3 với TiO_2 .

3.4. Động học phản ứng phân hủy CA

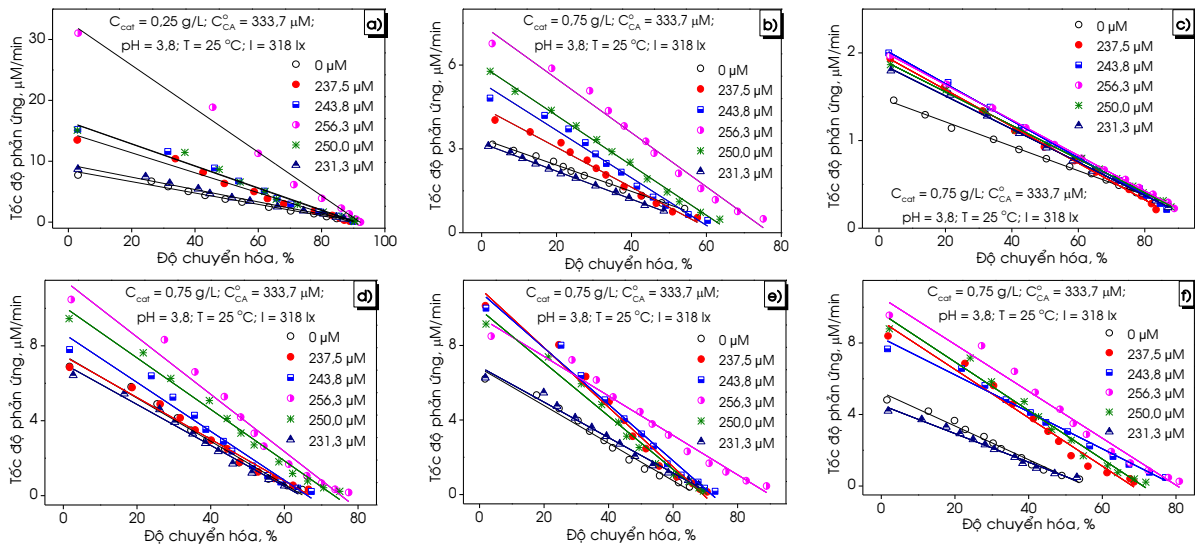
Động học phản ứng phân hủy CA được thực hiện ở pH đầu của dung dịch CA là 3,8 (pH tốt nhất được xác định ở chương 3), đồng thời cũng là pH tự nhiên của dung dịch CA. Ảnh hưởng của nồng độ CA, nồng độ O_2 hòa tan, cường độ ánh sáng và nồng độ các tác nhân oxy hóa đến tốc độ phản ứng phân hủy CA được khảo sát trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố được trình bày chi tiết ở dưới đây.

3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ O_2 hòa tan đến tốc độ phản ứng

Ảnh hưởng của nồng độ O_2 hòa tan đến tốc độ phản ứng trong phản ứng phân hủy CA trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được trình bày ở phụ lục 3.28. Theo kết quả ở phụ lục 3.28 vẽ đồ thị phụ thuộc của nồng độ CA theo thời gian phản ứng (Hình 3.44). Vẽ đồ thị phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào độ chuyển hóa CA theo kết quả phụ lục 3.28 ở nồng độ O_2 hòa tan khác nhau (Hình 3.45). Tiến hành so sánh tốc độ phản ứng ở cùng điều kiện bằng phương pháp cô lập. Chọn điều kiện đầu của phản ứng trên các xúc tác là như nhau và trên các đường động học chọn các điểm có cùng độ chuyển hóa CA. Từ đồ thị Hình 3.45 ở độ chuyển hóa CA xác định ($X_{CA} = 30\%$), xác định tốc độ phản ứng trên mỗi đường chuyển hóa và kết quả được trình bày trong Bảng 3.15. Việc tăng nồng độ O_2 lên quá giá trị bão hòa ($256,3 \mu\text{M}$) không thực hiện được. Ngoài ra, khi tiếp tục tăng tốc độ cung cấp không khí xuất hiện hiện tượng tạo bọt và một lượng chất xúc tác bám theo bọt khí, nổi lên bề mặt, không tham gia được vào phản ứng; dẫn đến độ chuyển hóa X_{CA} giảm. Do đó, khoảng nồng độ O_2 hòa tan khảo sát cho phản ứng phân hủy CA không quá $256,3 \mu\text{M}$.



Hình 3.44. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian phản ứng ở nồng độ O_2 hòa tan khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

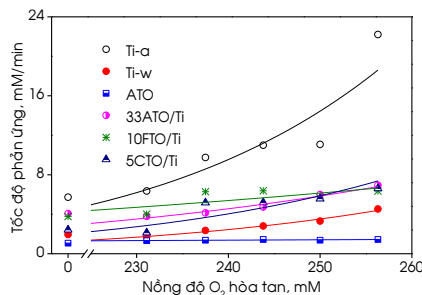


Hình 3.45. Đường động học phản ứng ở nồng độ O₂ hòa tan khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

Bảng 3.14. Sự ảnh hưởng của nồng độ O₂ hòa tan đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác ở X_{CA} = 30% (pH = 3,8; T = 25 °C; C_{CA}^o = 337,8 μM; I = 318 lx và C_{cat} = 0,25 g/L đối với Ti-a và 0,75 g/L đối với các xúc tác còn lại).

Nồng độ O ₂ , μM	Tốc độ phản ứng ở cùng độ chuyển hóa X _{CA} = 30%, μM/min					
	Ti-a	Ti-w	ATO	33ATO/Ti	10FTO/Ti	5CTO/Ti
0	5,725	1,949	1,072	4,061	3,762	2,423
231,3	6,359	1,705	1,317	3,784	4,012	2,131
237,5	9,751	2,355	1,369	4,140	6,281	5,175
243,8	10,997	2,813	1,442	4,732	6,372	5,199
250,0	11,075	3,307	1,368	5,997	5,656	5,579
256,3	22,208	4,532	1,443	6,940	6,347	6,617

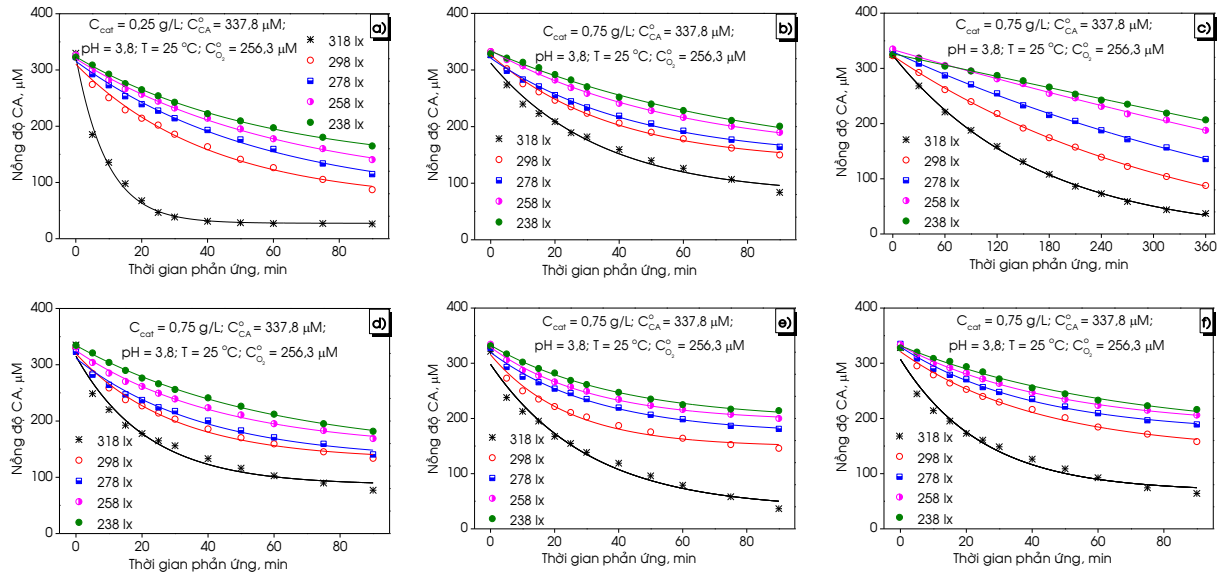
Đồ thị Hình 3.46 cho thấy tốc độ phản ứng tăng không tuyến tính khi nồng độ O₂ hòa tan tăng. Do đó, đại lượng nồng độ O₂ tham gia cả trong tử và mẫu số của phương trình động học. Ngoài ra, khi không cung cấp không khí phản ứng vẫn diễn ra, mặc dù độ chuyển hóa khá thấp. Kết quả cho thấy, trong phản ứng quang phân hủy không chỉ có O₂ là chất tham gia phản ứng mà còn có các tác nhân oxy hóa khác.



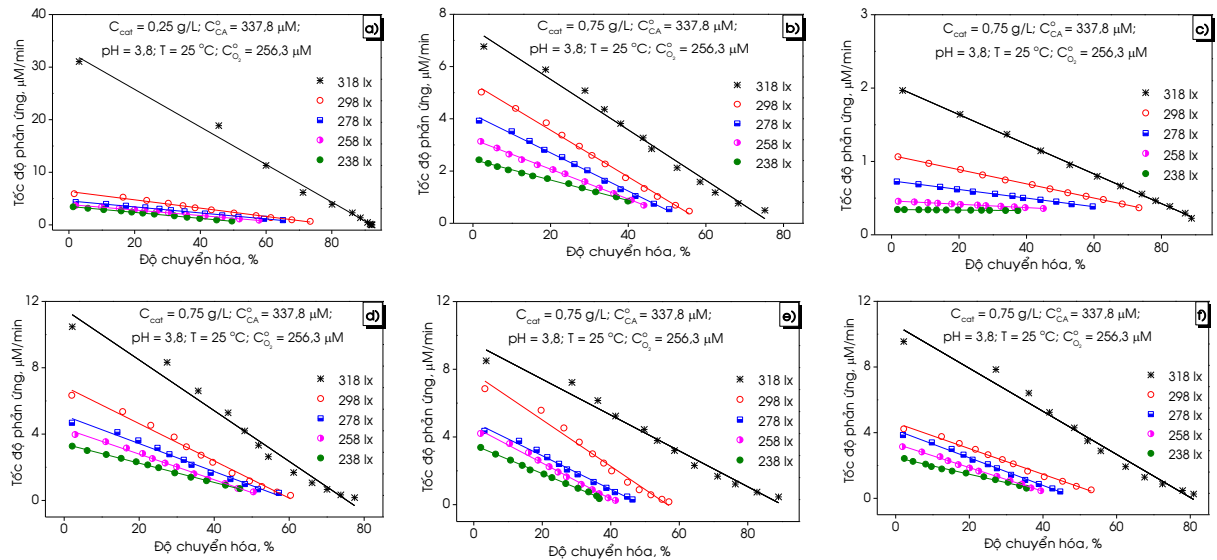
Hình 3.46. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ O₂ hòa tan trên các xúc tác ở X_{CA} = 30% (C_{CA}^o = 337,8 μM; pH = 3,8; T = 25 °C; I = 318 lx; C_{cat} = 0,25 g/L đối với Ti-a và 0,75 g/L đối với các xúc tác còn lại).

3.4.2. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng và quy luật tác động của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng quang phân hủy CA được tiến hành ở điều kiện sau: $C_{CA}^0 = 337,8 \mu\text{M}$; $C_{O_2}^0 = 256,3 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$ đối với Ti-a và $0,75 \text{ g/L}$ đối với các xúc tác còn lại; cường độ ánh sáng thay đổi trong khoảng giá trị 238–318 lx. Kết quả trình bày trong phụ lục 3.29 và biểu diễn ở các Hình 3.47 và Hình 3.48.



Hình 3.47. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian ở cường độ chiếu sáng khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

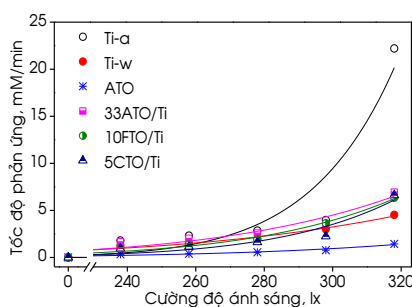


Hình 3.48. Đường động học phản ứng ở cường độ chiếu sáng khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

Bảng 3.15. Sự ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác ở $X_{CA} = 30\%$ ($C_{CA}^0 = 337,8 \mu\text{M}$; $C_{O_2}^0 = 256,3 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$ đối với Ti-a và $0,75 \text{ g/L}$ đối với các xúc tác còn lại).

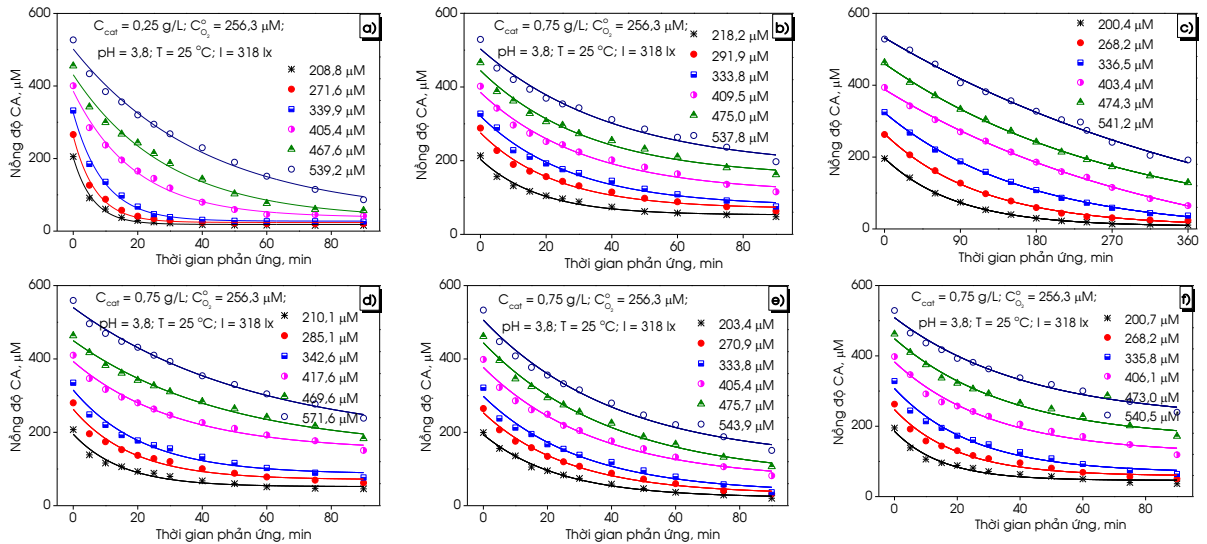
Cường độ ánh sáng, lx	Tốc độ phản ứng ở cùng độ chuyển hóa $X_{CA} = 30\%$, $\mu\text{M}/\text{min}$					
	Ti-a	Ti-w	ATO	33ATO/Ti	10FTO/Ti	5CTO/Ti
0	0	0	0	0	0	0
238	1,803	1,272	0,345	1,665	0,973	0,957
258	2,319	1,504	0,402	2,028	1,383	1,160
278	2,859	1,969	0,555	2,593	1,907	1,633
298	3,979	3,000	0,782	3,517	3,637	2,255
318	22,208	4,532	1,443	6,940	6,347	6,617

Từ đồ thị Hình 3.48 ở độ chuyển hóa CA xác định ($X_{CA} = 30\%$), xác định tốc độ phản ứng trên mỗi đường chuyển hóa ở cường độ ánh sáng khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.16 và Hình 3.49. Khi không chiếu sáng phản ứng không diễn ra. Tốc độ phản ứng tăng khi cường độ ánh sáng tăng là do cường độ ánh sáng càng mạnh sẽ tạo ra nhiều photon để kích thích tạo ra các cặp electron-lỗ trống [242]. Sự phụ thuộc dạng mũ của tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng UV trong phản ứng quang phân hủy Orange G trên xúc tác ZnO và Ag/ZnO [243] và được viết dưới dạng phương trình (1.19) và quang phân hủy phenol trên xúc tác TiO_2 [156] theo phương trình (1.20). Nghiên cứu của nhóm tác giả Ollis [243] cũng như tác giả Sampaio [156] cho thấy, tốc độ phản ứng tỉ lệ tuyến tính với số cường độ ánh sáng và động học phản ứng phù hợp với mô hình Langmuir-Hinshelwood. Từ đồ thị phụ thuộc đồng biến giữa tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng (Hình 3.49), có thể thấy đại lượng cường độ ánh sáng I có mặt trên tử số của phương trình động học ở dạng I^β .



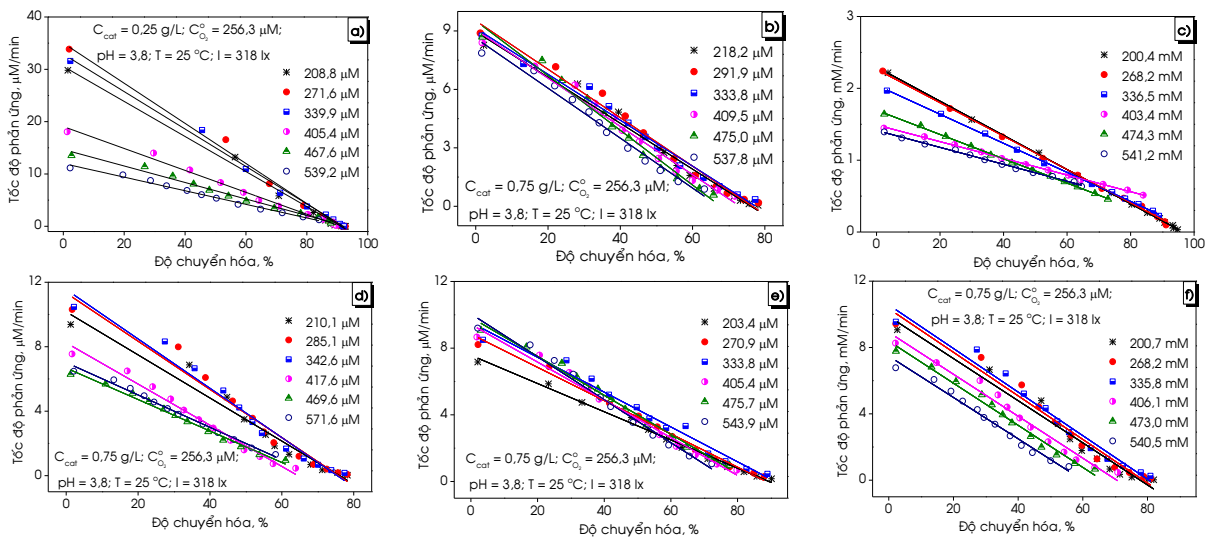
Hình 3.49. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng trên các xúc tác ở $X_{CA} = 30\%$ ($C_{CA}^0 = 337,8 \mu\text{M}$; $C_{O_2}^0 = 256,3 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$ đối với Ti-a và $0,75 \text{ g/L}$ đối với các xúc tác còn lại).

3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ CA đến tốc độ phản ứng



Hình 3.50. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian phản ứng ở nồng độ CA khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

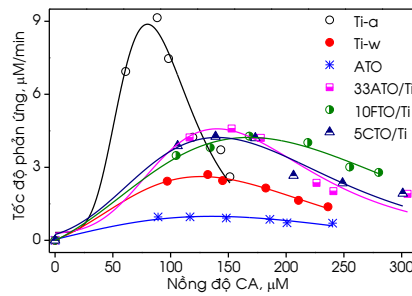
Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CA đến tốc độ phản ứng phân hủy CA được tiến hành ở điều kiện sau: $C_{O_2} = 256,3 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$ đối với Ti-a và $0,75 \text{ g/L}$ đối với các xúc tác: Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti và nồng độ CA thay đổi trong khoảng $202,7\text{--}540,5 \mu\text{M}$. Kết quả trình bày trong phụ lục 3.30 và biểu diễn ở các Hình 3.50 và Hình 3.51.



Hình 3.51. Đường động học phản ứng ở nồng độ đầu CA khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

Theo nguyên tắc cô lập chọn sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ CA khác nhau ở cùng điều kiện phản ứng, nghĩa là các yếu tố còn lại như nhau. Trên mỗi xúc tác, ở điều kiện pH đầu, tốc độ cấp không khí và cường độ ánh sáng cố định với nồng độ đầu CA khác nhau, chọn các điểm có nồng độ O_2 đương thời như nhau nhưng có nồng độ CA khác nhau và tốc độ phản ứng tương ứng. Kết quả được thể hiện trong

Bảng 3.14. Từ kết quả Bảng 3.17, dựng đồ thị sự phụ thuộc tốc độ phản ứng quang phân hủy vào nồng độ CA (Hình 3.52).



Hình 3.52. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ CA trên các xúc tác ($C_{cat} = 0,25$ g/L đối với Ti-a và 0,75 g/L đối với các xúc tác còn lại; pH = 3,8; T = 25 °C; I = 318 lx và nồng độ O_2 hòa tan: 209,0 μM đối với xúc tác Ti-a; 119,0 μM đối với xúc tác Ti-w và ATO; 225,0 μM đối với các xúc tác: 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti).

Bảng 3.16. Sự ảnh hưởng của nồng độ CA đến tốc độ phản ứng trên các xúc tác (pH = 3,8; T = 25 °C; I = 318 lx và $C_{cat} = 0,25$ g/L đối với Ti-a và 0,75 g/L đối với các xúc tác còn lại).

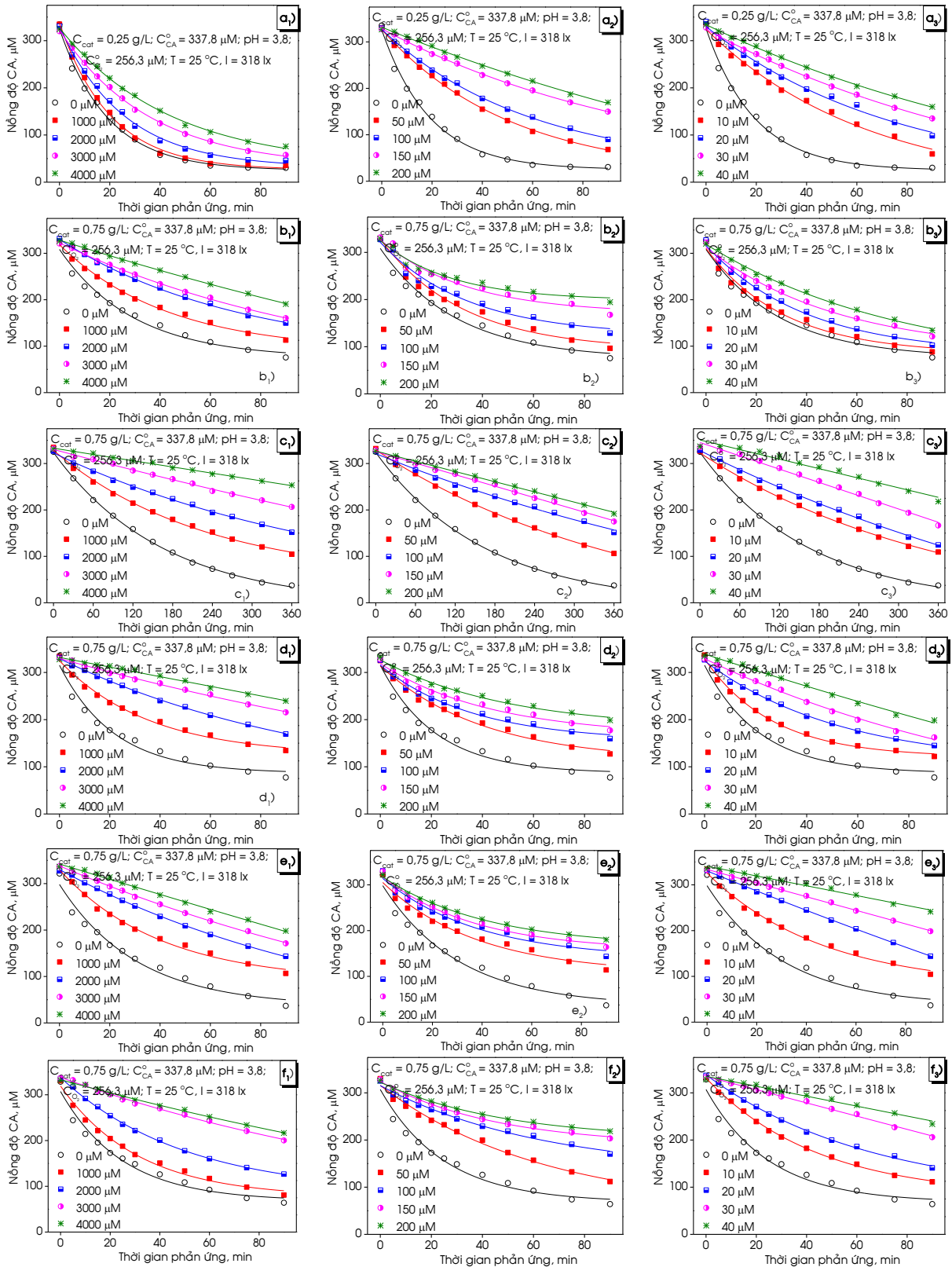
Xúc tác Ti-a (nồng độ O_2 hòa tan: 209,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	61,1	88,4	98,2	119,1	143,4	151,3
r, $\mu M/min$	0	6,936	9,146	7,468	4,234	3,719	2,612
Xúc tác Ti-w (nồng độ O_2 hòa tan: 119,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	97,1	132,2	145,0	182,4	210,7	236,2
r, $\mu M/min$	0	2,429	2,704	2,455	2,147	1,641	1,378
Xúc tác ATO (nồng độ O_2 hòa tan: 119,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	89,1	116,8	148,2	185,9	200,7	240,2
r, $\mu M/min$	0	0,963	0,965	0,917	0,863	0,720	0,706
Xúc tác ATO/Ti (nồng độ O_2 hòa tan: 225,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	116,4	152,8	178,1	226,3	240,9	305,1
r, $\mu M/min$	0	4,227	4,593	4,210	2,362	2,020	1,910
Xúc tác FTO/Ti (nồng độ O_2 hòa tan: 225,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	104,8	134,3	168,1	218,8	255,0	280,1
r, $\mu M/min$	0	3,484	3,812	4,280	4,218	4,011	3,789
Xúc tác CTO/Ti (nồng độ O_2 hòa tan: 225,0 μM)							
$C_{CA}, \mu M$	0	106,1	138,9	173,3	206,4	248,8	300,9
r, $\mu M/min$	0	3,882	4,264	4,205	2,661	2,353	1,925

Từ đồ thị ở Hình 3.52 cho thấy, đồ thị phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ CA trên tất cả các xúc tác có dạng parabol đi qua điểm cực đại. Trong vùng nồng độ CA thấp, tốc độ phản ứng tăng khi nồng độ CA tăng; sau đó tốc độ phản ứng giảm khi nồng độ CA tăng trong vùng nồng độ CA cao. Kết quả cho thấy, đại lượng nồng độ CA tham gia cả trong tử số và mẫu số của phương trình động học, trong đó bậc ở dưới mẫu số cao hơn ở tử số [244].

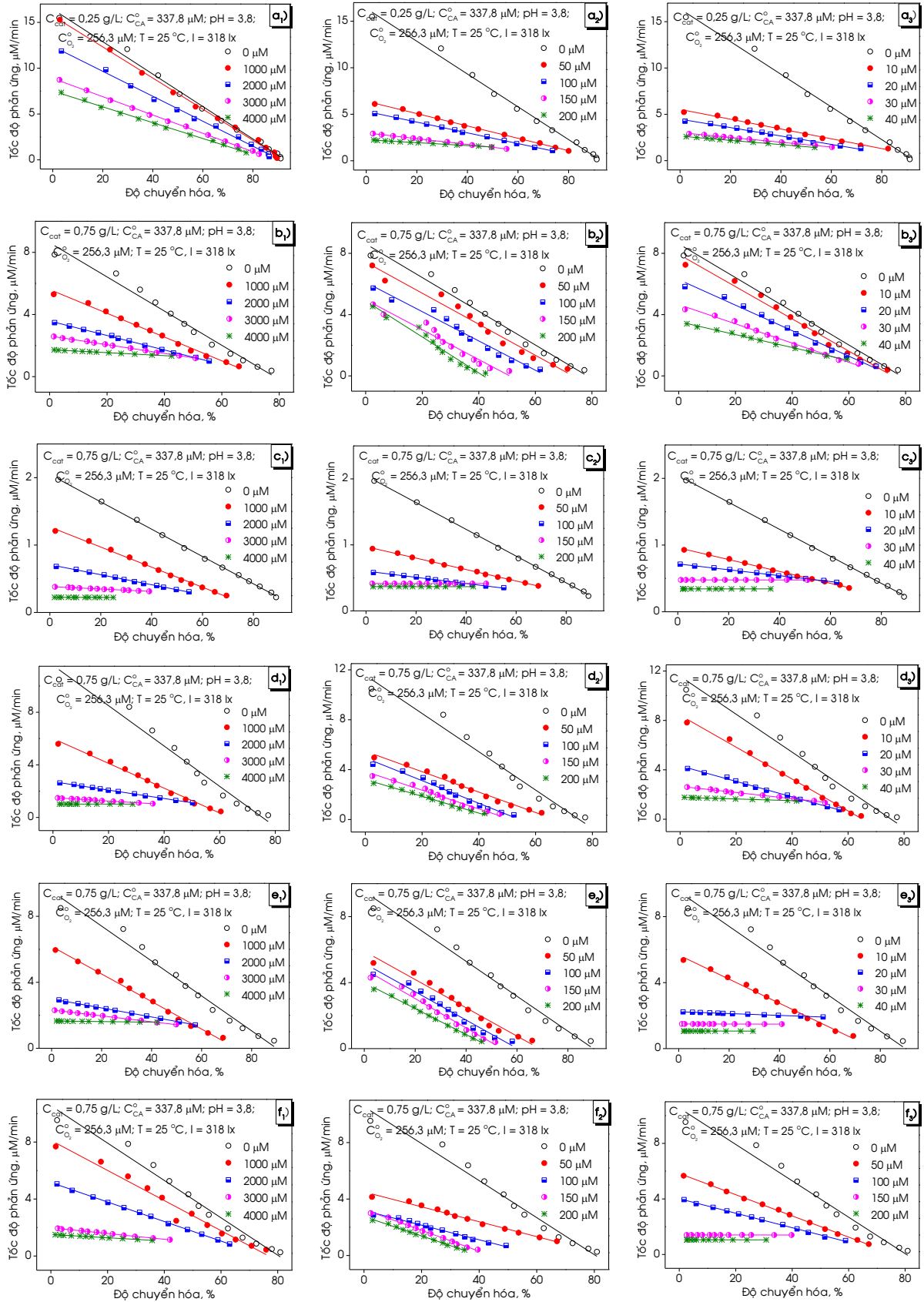
3.4.4. Khảo sát sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa

Để định lượng các tác nhân oxy hóa trên các xúc tác Ti-w, Ti-a, ATO,

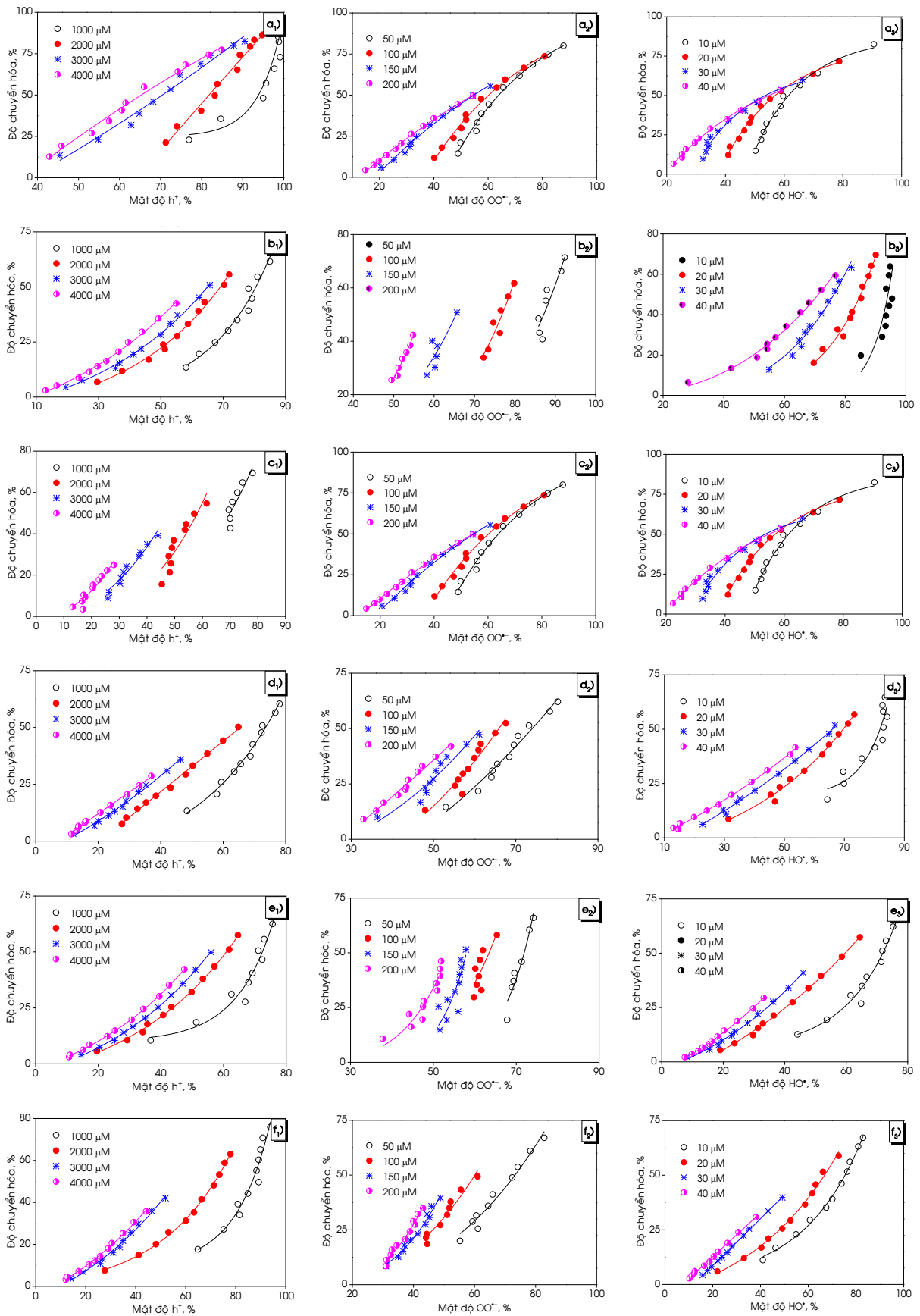
33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti, các tác chất ức chế được thêm vào dung dịch phản ứng. Salicylic acid SA bắt giữ gốc tự do hydroxyl HO[•] [39] và benzoquinone BQ bắt giữ gốc tự do superoxide OO^{•-} [46] và potassium iodide KI bắt giữ lỗ trống [57].



Hình 3.53. Sự biến thiên nồng độ CA theo thời gian ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).



Hình 3.54. Đường động học của phản ứng ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).



Hình 3.55. Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa CA vào mật độ tác nhân oxy hóa ở nồng độ KI (1), BQ (2) và SA (3) khác nhau trên các xúc tác: Ti-a (a), Ti-w (b), ATO (c), 33ATO/Ti (d), 10FTO/Ti (e) và 5CTO/Ti (f).

Từ giá trị nồng độ CA ở các thời gian phản ứng khác nhau sẽ đánh giá được sự ảnh hưởng của mật độ các tác nhân oxy hóa đến phản ứng quang phân hủy. Kết quả hoạt tính quang của các xúc tác với sự hiện diện của BQ, CA và KI được trình bày ở các phụ lục: 3.31–3.33. Từ kết quả của các phụ lục: 3.31–3.33, dựng đồ thị sự phụ thuộc nồng độ CA theo thời gian phản ứng (Hình 3.53), sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào độ chuyển hóa CA (Hình 3.54) và sự phụ thuộc của độ chuyển hóa CA vào mật độ của các tác nhân oxy hóa (Hình 3.55). Từ đồ thị Hình 3.54 và Hình 3.55, xác định được mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng với mật độ các tác nhân oxy hóa trên mỗi đường chuyển hóa ở độ chuyển hóa CA xác định ($X_{CA} = 30\%$). Kết quả được trình bày trong Bảng 3.18 và Hình 3.56. Các kết quả thu được cho thấy, hoạt tính quang phân hủy CA của các xúc tác giảm đáng kể với sự hiện diện của các chất ức chế SA, BQ và KI. Từ các kết quả thu được cho thấy, các tác nhân oxy hóa như gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} , gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+ là những tác nhân oxy hóa mạnh tham gia vào phản ứng quang. Nhóm nghiên cứu của tác giả Li cũng khẳng định, các tác nhân oxy hóa chính cho quá trình quang phân hủy methyl orange trên xúc tác TiO_2 là gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} , gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+ [39].

Kết quả ở Hình 3.57 và Bảng 3.19 cho thấy, hoạt tính của các xúc tác phụ thuộc tuyến tính vào mật độ của các tác nhân oxy hóa hoạt động và phương trình phụ thuộc tốc độ phản ứng r vào mật độ tác nhân oxy hóa D trên các xúc tác như sau:

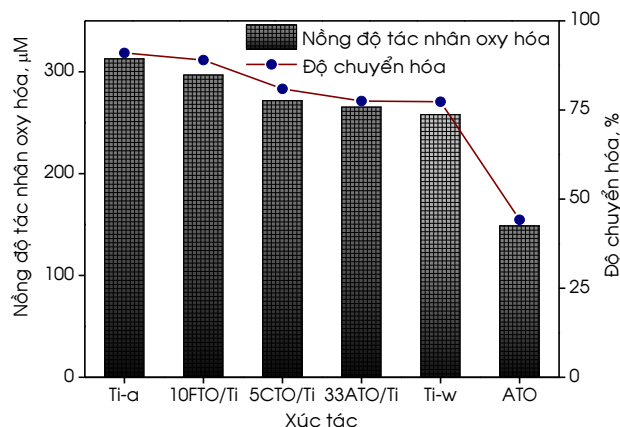
$$r = a \times D + b \quad (3.1)$$

Trong đó: a và b là các hệ số của phương trình.

Trên mỗi xúc tác, hệ số a của các loại gốc tự do HO^{\bullet} , $OO^{\bullet-}$ và h^+ là xấp xỉ nhau, chứng tỏ các tác nhân oxy hóa đều có vai trò tương đương nhau cho quá trình phân hủy CA. Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Bahareh cho sự phân hủy metronidazole trên xúc tác Fe_2TiO_5 xác nhận, tác nhân oxy hóa hoạt động đóng vai trò chủ yếu cho quá trình oxy hóa chất ô nhiễm là HO^{\bullet} và $OO^{\bullet-}$ [119]. Hệ số a trên các xúc tác giảm dần theo thứ tự: $Ti-a > MTO/Ti > Ti-w > ATO$, trùng với thứ tự hoạt tính của các xúc tác (Bảng 3.13 và Hình 3.56). Điều này cho thấy mật độ của các tác nhân oxy hóa có vai trò quyết định đối với tốc độ phản ứng quang oxy hóa CA. Xúc tác $Ti-a$ có hệ số a của cả ba loại tác nhân oxy hóa cao nhất nên có hoạt tính quang tốt nhất.

Giá trị hệ số a của xúc tác Ti-a gấp khoảng 1,5 lần so với xúc tác MTO/Ti, 2 lần so với xúc tác Ti-w và 10 lần so với xúc tác ATO. Trái lại, xúc tác ATO có hệ số a thấp nhất nên có hoạt tính quang thấp nhất. Đối với xúc tác đơn thành phần ATO, Ti-w và Ti-a giá trị hệ số a và độ chuyển hóa CA tăng đồng biến theo thứ tự $ATO < Ti-w < Ti-a$. Khi kết hợp MTO với Ti-w tạo nên xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti hoạt tính tăng lên đáng kể so với Ti-w và MTO đồng thời giá trị hệ số a của cả ba loại tác nhân oxy hóa cũng tăng, cho thấy cấu trúc dị cấu trúc của các xúc tác MTO/Ti tạo ra nhiều tác nhân oxy hóa. Trên các xúc tác: ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti giá trị hệ số a của gốc tự do HO^\bullet tăng 28–36%; $OO^{\bullet-}$ tăng 15–26 %; và h^+ tăng 6–18% so với mẫu Ti-w. Vì vậy, việc thêm MTO làm tăng số tác nhân oxy hóa HO^\bullet nhiều nhất, tiếp theo mật độ tâm $OO^{\bullet-}$ và tăng ít nhất là lỗ trống.

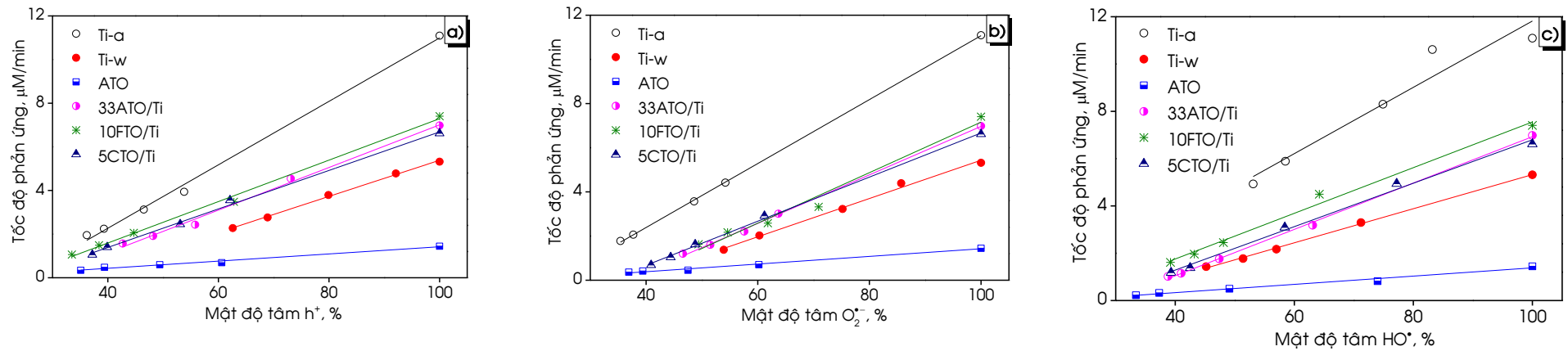
So sánh giá trị hệ số a của ba loại tác nhân oxy hóa ta thấy giá trị hệ số a của gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ là lớn nhất. Nghĩa là, hoạt tính quang oxy hóa phụ thuộc nhiều nhất vào khả năng bắt giữ electron quang sinh bởi O_2 hấp phụ. Đối với hai xúc tác TiO_2 thuần hệ số a của nhóm hydroxyl HO^\bullet nhỏ nhất, trong khi trên 4 xúc tác chứa MTO hệ số a của lỗ trống là nhỏ nhất. Có thể thấy, trên xúc tác TiO_2 thuần ảnh hưởng của mật độ gốc tự do hydroxyl HO^\bullet lên hoạt tính quang xúc tác yếu hơn so với hai loại tác nhân oxy hóa còn lại; trong khi đó, trên xúc tác chứa MTO sự ảnh hưởng của lỗ trống yếu hơn so với hai loại tác nhân oxy hóa còn lại. Đối với bốn xúc tác chứa MTO thứ tự hoạt tính quang (X_{90}) trùng với thứ tự tỉ lệ hệ số a của $OO^{\bullet-} : h^+$ ($ATO < 33ATO/Ti < 5CTO/Ti < 10FTO/Ti$).



Hình 3.56. Mật độ tác nhân oxy hóa và độ chuyển hóa CA sau 90 min trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Bảng 3.17. Tốc độ phản ứng ở mật độ tác nhân oxy hóa khác nhau khi có sự hiện diện của SA, BQ và KI trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở $X_{CA} = 30\%$.

Tốc độ phản ứng theo mật độ gốc tự do hydroxyl HO• ở $X_{CA} = 30\%$											
Ti-a		Ti-w		ATO		33ATO/Ti		10FTO/Ti		5CTO/Ti	
D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
36,2	1,954	62,6	2,277	35,1	0,343	42,7	1,568	33,5	1,064	37,2	1,055
39,3	2,245	68,9	2,763	39,4	0,477	48,2	1,912	38,4	1,492	39,9	1,404
46,5	3,127	79,9	3,793	49,4	0,598	55,8	2,430	44,7	2,056	53,1	2,455
53,8	3,939	92,1	4,780	60,6	0,691	73,1	4,546	62,8	3,482	62,1	3,554
100,0	11,094	100,0	5,318	100,0	1,446	100,0	6,981	100,0	7,404	100,0	6,619
Tốc độ phản ứng theo mật độ gốc tự do superoxide OO• ⁻ ở $X_{CA} = 30\%$											
Ti-a		Ti-w		ATO		33ATO/Ti		10FTO/Ti		5CTO/Ti	
D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
35,4	1,779	53,9	1,379	36,9	0,367	46,6	1,200	49,4	1,631	40,9	0,688
37,7	2,063	60,3	2,026	39,4	0,414	51,5	1,602	54,6	2,171	44,4	1,043
48,6	3,570	75,2	3,225	47,5	0,452	57,6	2,205	61,8	2,584	48,8	1,625
54,2	4,419	85,7	4,393	60,2	0,703	63,7	3,012	70,9	3,320	61,2	2,916
100,0	11,094	100,0	5,318	100,0	1,446	100,0	6,981	100,0	7,404	100,0	6,619
Tốc độ phản ứng theo mật độ lỗ trống h ⁺ ở $X_{CA} = 30\%$											
Ti-a		Ti-w		ATO		33ATO/Ti		10FTO/Ti		5CTO/Ti	
D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	D, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
53,1	4,931	45,2	1,434	33,4	0,224	38,8	1,019	39,2	1,616	39,3	1,181
58,5	5,889	51,4	1,775	37,3	0,324	41,0	1,149	43,2	1,963	42,5	1,384
74,9	8,299	57,0	2,170	49,1	0,499	47,4	1,761	48,1	2,451	58,4	3,093
83,2	10,613	71,2	3,297	74,0	0,819	63,1	3,182	64,2	4,496	77,2	4,942
100,0	11,094	100,0	5,318	100,0	1,446	100,0	6,981	100,0	7,404	100,0	6,619

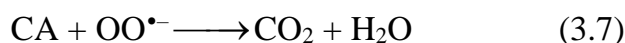
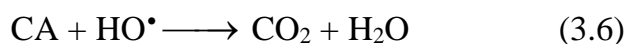
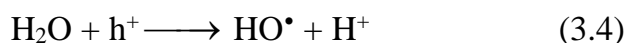
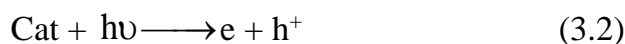


Hình 3.57. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào mật độ tác nhân oxy hóa: HO^\bullet (a), $\text{OO}^{\bullet-}$ (b) và h^+ (c) ở độ chuyển hóa $X_{\text{CA}} = 30\%$ trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Bảng 3.18. Phương trình phụ thuộc tốc độ phản ứng vào mật độ tác nhân oxy hóa ở độ chuyển hóa $X_{\text{CA}} = 30\%$ trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Xúc tác	Gốc tự do hydroxyl HO^\bullet	Gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$	Lỗ trống h^+	Tỉ lệ hệ số góc a của HO^\bullet : $\text{OO}^{\bullet-}$: h^+
Ti-a	$0,140 \times D - 2,201$	$0,145 \times D - 3,405$	$0,145 \times D - 3,549$	1,000 : 1,036 : 1,036
Ti-w	$0,072 \times D - 1,882$	$0,087 \times D - 3,233$	$0,083 \times D - 2,893$	1,000 : 1,208 : 1,153
ATO	$0,017 \times D - 0,364$	$0,017 \times D - 0,308$	$0,016 \times D - 0,225$	1,063 : 1,063 : 1,000
33ATO/Ti	$0,098 \times D - 2,870$	$0,110 \times D - 4,014$	$0,098 \times D - 2,757$	1,000 : 1,122 : 1,000
10FTO/Ti	$0,097 \times D - 2,104$	$0,114 \times D - 4,283$	$0,095 \times D - 2,208$	1,021 : 1,200 : 1,000
5CTO/Ti	$0,092 \times D - 2,385$	$0,100 \times D - 3,320$	$0,088 \times D - 2,141$	1,045 : 1,136 : 1,000

Từ các kết quả khảo sát sự hiện diện của các loại tác nhân oxy hóa trên các xúc tác, cơ chế cho sự phân hủy CA trên các xúc tác được đề xuất như sau: (i) sự chiếu xạ của UV kích thích các electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tạo ra các lỗ trống mang điện tích dương ở vùng hóa trị theo phản ứng (3.2). Kết quả là các cặp electron-lỗ trống được hình thành trên xúc tác, (ii) các electron và lỗ trống h^+ di chuyển đến bề mặt của chất xúc tác để thực hiện các phản ứng oxy hóa-khử. Ở vùng dẫn, các electron bị bắt giữ bởi các phân tử O_2 hấp phụ thực hiện phản ứng khử tạo ra các gốc superoxide $OO^{\bullet-}$ theo phản ứng (3.3). Ở vùng hóa trị, các nhóm OH trên bề mặt xúc tác hoặc nước hấp phụ bị oxy hóa bởi các lỗ trống h^+ tạo thành các gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} theo phản ứng (3.4) và (3.5), (iii) cuối cùng, các loại gốc tự do hydroxyl HO^{\bullet} , gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+ oxy hóa cinnamic acid tạo thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O theo phản ứng (3.6)–(3.8).



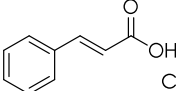
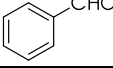
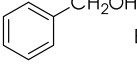
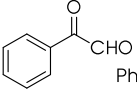
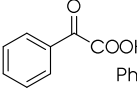
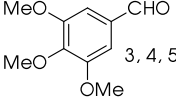
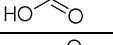
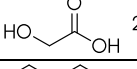
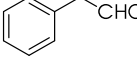
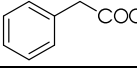
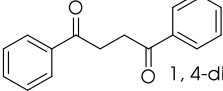
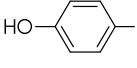
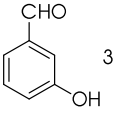
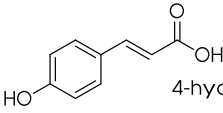
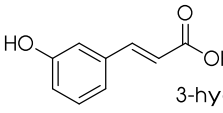
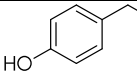
Vậy, hoạt tính quang xúc tác của các xúc tác một mặt phụ thuộc vào giá trị tuyệt đối của hệ số a , mặt khác phụ thuộc vào tỉ lệ của mật độ các loại tác nhân oxy hóa.

3.4.5. Các hợp chất trung gian

Bên cạnh sản phẩm chính, các sản phẩm phụ tạo thành trong phản ứng được phân tích từ dung dịch ở độ chuyển hóa CA 50% và sau 90 min phản ứng đối với các xúc tác Ti-a, Ti-w, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti; 360 min đối với xúc tác ATO bằng phương pháp HNMR và kết quả được trình bày ở phụ lục 3.32–3.37. Các sản phẩm phụ tìm thấy trong dung dịch phản ứng có công thức cấu tạo được trình bày ở Bảng 3.20. Kết quả cho thấy, phản ứng có sự hiện diện của nhiều sản phẩm phụ (15 hợp chất được phát hiện thông qua phổ HNMR) và CA chưa phân hủy hết. Các sản phẩm phụ tạo thành chủ yếu do sự cắt mạch nhánh của phân tử CA. Tuy nhiên, dựa vào cường độ tín hiệu của các sản phẩm phụ so với tín hiệu CA còn lại cho thấy các sản phẩm phụ có

nồng độ rất thấp, ở dạng vết. Do vậy, sản phẩm phân hủy CA xem như chỉ có sự tạo thành của CO₂ và H₂O; nồng độ của các sản phẩm phụ rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Bảng 3.19. Các sản phẩm trong dung dịch sau phản ứng trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Hợp chất	Tín hiệu HNMR mẫu phân tích	Tín hiệu HNMR tham khảo	Tài liệu
 Cinnamic acid	6,53	6,50 (d, J = 16,00 Hz, 1H)	[245]
 Benzaldehyde	10,06	10,03 (s, 1H, CHO)	[246]
 Benzyl alcohol	4,49	4,49 (d, J = 5,9 Hz, 2H)	[247]
 Phenylglyoxal	9,55	5,70 (s, 1H)	[248]
 Phenylglyoxal hydrate	5,71	9,55 (s, 1H)	
 3, 4, 5-trimethoxy benzaldehyde	9,89	9,88 (s, 1H)	[249]
 Formic acid	8,14	8,14 (s)	[247]
 2-hydroxyacetic acid	3,91	3,91 (s, 2H)	[250]
 2-phenylacetaldehyde	9,73	9,72 (s, 1H, -CHO)	[251]
 2-phenylacetic acid	3,58	3,59 (s, 2H)	[245]
 1, 4-diphenylbutane-1, 4-dione	8,048	8,03 (d, J = 7,2 Hz, 4H)	[252]
 4-hydroxybenzaldehyde	9,79	9,79 (d, J = 1,6 Hz, 1H)	[253]
 3-hydroxybenzaldehyde	10,57 9,91	10,59 (s, 1H) 9,91 (s, 1H)	[253]
 4-hydroxycinnamic acid	6,29 9,96	6,29 (d, J= 15,9 Hz, 1H) 9,96 (s, 1H)	[254]
 3-hydroxycinnamic acid	6,40 9,60	6,40 (d, J = 16,0 Hz, 1H) 9,59 (s, 1H)	[254]
 4-(hydroxymethyl)phenol	4,94 9,25	4,95 (t, J = 5,7 Hz, 1H) 9,24 (s, 1H)	[255]

3.4.6. Phương trình động học

Từ kết quả nghiên cứu động học, có thể đưa ra một số đặc điểm của động học phản ứng quang phân hủy dung dịch CA như sau:

(i) Phản ứng bị kìm hãm bởi ít nhất một trong các sản phẩm phản ứng và phương trình động học có thể ở dạng phân số.

(ii) Nồng độ CA có mặt cả trên tử số và mẫu số của phương trình động học và bậc của CA ở mẫu số phải lớn hơn ở tử số.

(iii) Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với cường độ ánh sáng I.

(iv) Các tác nhân oxy hóa: HO^\bullet , $\text{OO}^{\bullet-}$ và h^+ tham gia trong phản ứng quang oxy hóa và tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với mật độ gốc tự do hydroxyl HO^\bullet (sinh ra từ nhóm OH và H_2O hấp phụ trên bề mặt xúc tác trong các phản ứng (3.4) và (3.5), gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ tạo ra nhờ sự hấp phụ của e quang sinh với O_2 hấp phụ từ phản ứng (3.3) và lỗ trống quang sinh h^+ sinh ra từ phản ứng (3.2). Các phản ứng (3.6)–(3.8) diễn ra song song. Do đó, ở tử số của phương trình động học sẽ xuất hiện tổng các đại lượng $k_{\text{HO}^\bullet} \cdot C_{\text{HO}^\bullet} + k_{\text{O}_2^{\bullet-}} \cdot C_{\text{O}_2^{\bullet-}} + k_{\text{h}^+} \cdot C_{\text{h}^+}$.

(v) Các sản phẩm phụ tồn tại trong dung dịch sau phản ứng ở dạng vết, không ảnh hưởng đến động học phản ứng và được bỏ qua. Trong thành phần sản phẩm xem như chỉ bao gồm CO_2 và H_2O .

Từ kết quả khảo sát và các phân tích, phương trình động học phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A được đề xuất có dạng tổng quát như sau:

$$r = \frac{k \times (k_{\text{HO}^\bullet} \cdot C_{\text{HO}^\bullet} + k_{\text{O}_2^{\bullet-}} \cdot C_{\text{O}_2^{\bullet-}} + k_{\text{h}^+} \cdot C_{\text{h}^+}) \times C_{\text{CA}}^{n_1} \times C_{\text{O}_2}^{n_2} \times I^\beta}{(1 + k_1 C_{\text{CA}}^{m_1} + k_2 C_{\text{CA}}^{m_2} + k_3 C_{\text{O}_2}^{m_3} + k_4 C_{\text{CO}_2}^{m_4} + k_5 C_{\text{Int}}^{m_5})^{2\alpha}} \quad (3.9)$$

trong đó: k là hằng số tốc độ phản ứng; k_1, k_2, k_3, k_4 và k_5 tương ứng là hằng số hấp phụ của các dạng CA, O_2 , CO_2 và sản phẩm phụ trên bề mặt xúc tác; C_i là nồng độ các chất tương ứng; C_{Int} là nồng độ của sản phẩm phụ; α là hệ số tính đến mức che phủ của bề mặt xúc tác; $n_1, n_2, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5$ và β là bậc phản ứng của các chất tương ứng và thông lượng photon; $k_{\text{HO}^\bullet}, k_{\text{O}_2^{\bullet-}}, k_{\text{h}^+}$ và $C_{\text{HO}^\bullet}, C_{\text{O}_2^{\bullet-}}, C_{\text{h}^+}$ tương ứng là hệ số động học và nồng độ của các tác nhân oxy hóa.

Tính toán số liệu động học được trình bày ở phụ lục 3.38 theo phương trình (3.9) theo phương pháp bình phương cực tiểu kết quả giá trị các bậc và hệ số động học ở Bảng 3.21 và phương trình động học có dạng (3.10):

$$r = \frac{k \times (k_{HO\cdot} \cdot C_{HO\cdot} + k_{O_2^-} \cdot C_{O_2^-} + k_{h^+} \cdot C_{h^+}) \times C_{CA}^{0,5} \times C_{O_2} \times I^\beta}{(1 + k_1 C_{CA}^{0,5} + k_2 C_{CA} + k_3 C_{O_2} + k_4 C_{CO_2})} \quad (3.10)$$

Bảng 3.20. Các giá trị bậc phản ứng và hằng số động học trong phương trình động học trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Tham số	Xúc tác					
	Ti-a	Ti-w	ATO	33ATO/Ti	10FTO/Ti	5CTO/Ti
$k, \mu M^{-0,5} \times l x^{-\beta} \times \text{min}^{-1} \times \text{mg}^{-1}$	$1,83 \times 10^{-7}$	$1,94 \times 10^{-7}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$3,91 \times 10^{-7}$	$3,91 \times 10^{-7}$
$k_{HO\cdot}, \mu M^{-1}$	$9,06 \times 10^{-2}$	$4,83 \times 10^{-2}$	$7,58 \times 10^{-3}$	$6,83 \times 10^{-2}$	$6,80 \times 10^{-2}$	$6,50 \times 10^{-2}$
$k_{OO\cdot-}, \mu M^{-1}$	$1,58 \times 10^{-1}$	$5,21 \times 10^{-2}$	$7,56 \times 10^{-3}$	$7,90 \times 10^{-2}$	$8,10 \times 10^{-2}$	$7,10 \times 10^{-2}$
$k_{h^+}, \mu M^{-1}$	$1,56 \times 10^{-1}$	$5,10 \times 10^{-2}$	$7,45 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-2}$	$6,14 \times 10^{-2}$	$5,44 \times 10^{-2}$
n_1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
n_2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
β	2,53	2,54	1,86	2,07	2,57	2,49
$k_1, \mu M^{-0,5}$	1,263	0,006	0,074	0,046	0,045	0,041
$k_2, \mu M^{-1}$	0,033	0,003	0,005	0,003	0,003	0,009
$k_3, \mu M^{-1}$	0,0125	0,126	0,570	0,073	0,162	0,002
$k_4, \mu M^{-1}$	3,540	2,170	3,503	2,993	8,938	4,686
$k_5, \mu M^{-m_5}$	0	0	0	0	0	0
m_1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
m_2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
m_3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
m_4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
α	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Phương sai (%)	25,8	20,3	12,1	21,0	22,9	22,6

Kết quả cho thấy động học phản ứng phân hủy CA trên các xúc tác có bản chất khác nhau (TiO₂, MTO và MTO/Ti) đều tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood. Trong đó, các chất tham gia phản ứng ở trạng thái hấp phụ. CA tham gia ở trạng thái hấp phụ phân ly ($m_1 = 0,5$) và phân tử không phân ly ($m_2 = 1$). Sự hiện diện của các số hạng $k_1 C_{CA}^{0,5}$ và $k_2 C_{CA}$ nên bậc tổng của CA ở mẫu số lớn hơn ở tử số phù hợp với sự phụ thuộc có tính cực trị của tốc độ phản ứng vào nồng độ CA như đã chỉ ra ở Hình 3.52. Trong đó, CA dạng hấp phụ phân ly chiếm ưu thế, giá trị hệ số $k_1 \gg k_2$ và tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với lượng CA hấp phụ phân ly ($n_1 = 0,5$), còn CA hấp phụ phân tử kìm hãm phản ứng. Ở nồng độ thấp, CA tồn tại ở dạng hấp phụ phân ly là chính do bề mặt xúc tác có đủ tâm cho hấp phụ phân ly CA và tốc độ phản ứng tăng khi nồng độ

CA tăng. Tuy nhiên, sau khi đạt đến giá trị giới hạn nào đó tiếp tục tăng nồng độ CA bên cạnh dạng hấp phụ phân ly, lượng đáng kể CA hấp phụ ở dạng phân tử, kim hãm phản ứng nên tốc độ phản ứng giảm. Bảng 3.21 cho thấy, nồng độ giới hạn của CA trên các xúc tác là khác nhau: Ti-a (88 μM), Ti-w (132–145 μM), ATO (186 μM), 33ATO/Ti (116 μM), 10FTO/Ti (168 μM) và 5CTO/Ti (106 μM). Trong các xúc tác, Ti-a có giá trị của hệ số k_1 lớn nhất và cao hơn nhiều so với các xúc tác khác 3,5–10,0 lần nên đỉnh cực trị phụ thuộc $r = f(C_{CA})$ của xúc tác Ti-a lớn nhất. Kết hợp MTO với Ti-w làm tăng hấp phụ phân ly CA, hấp phụ CA phân tử không thay đổi trong phần lớn trường hợp, dẫn đến tăng tốc độ phản ứng. Xúc tác 5CTO/Ti và 10FTO/Ti có giá trị các hằng số k_i và bậc β xấp xỉ nhau, nhưng mẫu CTO/Ti có hệ số hấp phụ CA phân tử k_2 cao hơn, dẫn đến sự kim hãm phản ứng cao hơn, nên có hoạt độ thấp hơn.

O_2 tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ không phân ly ($m_3 = 1,0$). Kết hợp MTO vào Ti-w làm thay đổi sự hấp phụ O_2 , thể hiện qua giá trị k_3 . Giá trị k_3 giảm ở đối với xúc tác 33ATO/Ti và 5CTO/Ti, nhưng tăng trên xúc tác 10FTO/Ti. Trong phản ứng quang xúc tác, O_2 đóng vai trò quan trọng. Ở vùng dẫn, các phân tử O_2 hấp phụ bắt giữ các electron tham gia phản ứng khử tạo ra các gốc superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ theo phản ứng (3.3) và hạn chế sự tái kết hợp cặp electron-lỗ trống, góp phần tăng hoạt tính của xúc tác [256]. Tuy nhiên, khi hàm lượng O_2 hấp phụ quá cao làm tăng sự kim hãm phản ứng (số hạng $k_3 C_{\text{O}_2}$), mặt khác O_2 dư dẫn đến sự oxy hóa không chọn lọc, làm giảm hoạt tính xúc tác [257]. Do đó lượng O_2 hấp phụ cần đạt được giá trị tối ưu. Khi hệ số hấp phụ O_2 quá thấp như trong trường hợp 5CTO/Ti ($k_3 = 0,002 \mu\text{M}^{-1}$) dẫn đến không đủ O_2 để bắt giữ electron và tạo thành gốc tự do superoxide $\text{OO}^{\bullet-}$ nên xúc tác 5CTO/Ti có độ bền thấp nhất trong các xúc tác MTO/Ti. Do đó, trong các xúc tác hỗn hợp MTO/Ti, 10FTO/Ti có hoạt độ cao nhất là do giá trị hằng số tốc độ phản ứng k_3 cao, hiệu quả sử dụng ánh sáng trong phản ứng cao (β cao), hấp phụ phân ly CA và O_2 tối ưu.

Từ các Bảng 3.14, 3.19 và 3.21 cho thấy, thứ tự sắp xếp giá trị hệ số a trong phương trình 3.1 và các hệ số ($k_{\text{HO}\cdot}$, $k_{\text{OO}\cdot-}$ và $k_{\text{h}+}$) trong phương trình động học (3.10) trùng nhau: Ti-a > 10FTO/Ti ~ 33ATO/Ti \geq 5CTO/Ti > Ti-w > ATO và gần trùng với thứ tự hoạt độ của xúc tác (Bảng 3.14): Ti-a > 10FTO/Ti > 5CTO/Ti > 33ATO/Ti > Ti-w > ATO > FTO > CTO. Việc kết hợp MTO với Ti-w làm tăng các giá trị các hệ số

a và $k_{HO\cdot}$, $k_{OO\cdot-}$ và k_{h^+} nên hoạt tính quang xúc tác tăng. Kết quả thu được cho thấy, mật độ của các tác nhân oxy hóa bao gồm các gốc tự do hydroxyl $OH\cdot$, gốc tự do superoxide $OO\cdot^-$ và lỗ trống h^+ là một trong các yếu tố trực tiếp quyết định hoạt tính của các xúc tác quang. Trong đó, xúc tác Ti-a có hệ số $a_{HO\cdot}$, $a_{OO\cdot-}$, a_{h^+} , $k_{HO\cdot}$, $k_{OO\cdot-}$ và k_{h^+} cao nhất nên có hoạt tính quang phân hủy CA cao nhất; ngược lại, xúc tác ATO có giá trị thấp nhất nên có hoạt tính thấp nhất. Kết quả nghiên cứu động học cho thấy, tỷ lệ $k_{HO\cdot} : k_{OO\cdot-} : k_{h^+}$ hoàn toàn trùng với tỉ lệ $a_{HO\cdot} : a_{OO\cdot-} : a_{h^+}$, phản ánh tính đúng đắn của mô hình động học (Bảng 3.22). Trong đó, giá trị hệ số $k_{OO\cdot-}$ và $a_{OO\cdot-}$ có giá trị cao nhất, nghĩa là ở các hệ xúc tác tác nhân $OO\cdot^-$ là yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất đến hoạt tính quang của các xúc tác. Hai xúc tác TiO_2 (Ti-a và Ti-w) hệ số $a_{HO\cdot}$ và $k_{HO\cdot}$ có giá trị thấp nhất, trong khi đó bốn xúc tác có chứa MTO (ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti) giá trị các hệ số a_{h^+} và k_{h^+} là thấp nhất, mặc dù sự khác biệt của các hệ số $a_{HO\cdot}$ và a_{h^+} và $k_{HO\cdot}$ và k_{h^+} là không đáng kể.

Bảng 3.21. Tỉ lệ các hệ số a và k trong phương trình động học trên các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Xúc tác	Tỉ lệ $a_{HO\cdot} : a_{OO\cdot-} : a_{h^+}$	Tỉ lệ $k_{HO\cdot} : k_{OO\cdot-} : k_{h^+}$
Ti-a	1,000 : 1,036 : 1,036	1,000 : 1,756 : 1,733
Ti-w	1,000 : 1,208 : 1,153	1,000 : 1,100 : 1,055
ATO	1,063 : 1,063 : 1,000	1,010 : 1,010 : 1,000
33ATO/Ti	1,000 : 1,122 : 1,000	1,000 : 1,157 : 1,051
10FTO/Ti	1,021 : 1,200 : 1,000	1,100 : 1,300 : 1,000
5CTO/Ti	1,045 : 1,136 : 1,000	1,200 : 1,300 : 1,000

Giá trị của bậc β trên tất cả các xúc tác đều lớn hơn 1, cao hơn bậc của thông lượng ánh sáng nhận được trong cho phản ứng phân hủy phenol trên xúc tác TiO_2 dưới ánh sáng mặt trời ở pH tự nhiên của phenol ($pH_{PhOH} = 6,1$), với $\beta = 1$ ở phương trình (1.20) [156]. Theo tác giả Ollis, bậc nhất của cường độ ánh sáng chứng tỏ các cặp electron-lỗ trống bị tiêu tốn trong các phản ứng hóa học nhanh hơn so với sự tái tổ hợp [243]. Giá trị β của các xúc tác điều chế đều lớn hơn 1 cho thấy, hiệu quả sử dụng ánh sáng cho phản ứng quang phân hủy CA cao. So sánh hai xúc tác TiO_2 thuần cho thấy, giá trị hệ số tốc độ biểu kiến k và β xấp xỉ nhau, nhưng xúc tác Ti-a có các hệ số $k_{HO\cdot}$, $k_{OO\cdot-}$, k_{h^+} cao gấp 2–3 lần và hệ số hấp phụ CA (k_1 và k_2) cao vượt trội nên có hoạt

tính cao đáng kể so với xúc tác Ti-w. Xúc tác ATO có các hệ số $k_{HO\cdot}$, $k_{OO\cdot-}$, k_{h+} và β thấp nhất nên có hoạt tính thấp nhất, mặc dù hằng số tốc độ biểu kiến k cao nhất. Các xúc tác: 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti có giá trị các hệ số $k_{HO\cdot}$, $k_{OO\cdot-}$, k_{h+} và k_1 , k_2 xấp xỉ nhau do tính chất lý-hóa khá tương đồng (Bảng 3.14) và thành phần pha tương tự nhau (Bảng 3.10–3.12) nên hoạt tính khác nhau không nhiều. Thứ tự hoạt tính của ba xúc tác trùng với thứ tự của giá trị bậc β : $10FTO/Ti > 5CTO/Ti > 33ATO/Ti$ cho thấy, trong trường hợp này β có giá trị quyết định thứ tự hoạt tính.

Một trong các sản phẩm chính của phản ứng là CO_2 xuất hiện trong mẫu số của phương trình động học (3.10), cho thấy CO_2 kìm hãm phản ứng. Khi kết hợp MTO với TiO_2 hệ số hấp phụ CO_2 tăng, dẫn đến sự kìm hãm phản ứng của CO_2 tăng, nhưng tạo điều kiện oxy hóa cốc lắng đọng, tăng độ bền của các xúc tác hỗn hợp [258]. Thật vậy, kết quả khảo sát hoạt tính ở Hình 3.44 cho thấy, các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti có độ bền tốt hơn so với xúc tác Ti-w. Sau 6 vòng tái sử dụng, độ chuyển hóa X_{90} trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti, 5CTO/Ti giảm lần lượt 30,1; 33,8; 38,0% so với 48,0% trên xúc tác Ti-w. Trên các xúc tác, giá trị hệ số k_5 đều bằng 0 cho thấy các sản phẩm phụ với hàm lượng rất thấp và không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, thêm MTO làm thay đổi tính chất lý-hóa và quang-hóa như tương tác chặt chẽ của MTO và TiO_2 tạo liên diện TiO_2 -MTO tăng sự vận chuyển electron quang sinh, giảm sự tái kết hợp cặp electron-lỗ trống, giảm kích thước hạt xúc tác, tăng diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp, tăng mật độ nhóm OH bề mặt, giảm năng lượng vùng cấm và tăng mật độ các tác nhân oxy hóa, dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác. Các yếu tố chính quyết định hoạt tính quang phân hủy CA của các xúc tác trên cơ sở TiO_2 và MTO/Ti là mật độ các tác nhân oxy hóa ($OH\cdot$, $OO\cdot^-$ và h^+) và hiệu quả sử dụng ánh sáng thể hiện qua giá trị bậc β . Thứ tự giá trị hằng số tốc độ phản ứng thể hiện qua hằng số tốc độ k , không trùng với thứ tự hoạt tính, cho thấy giá trị hệ số động học k có mối quan hệ phức tạp với các tính chất của xúc tác và không thể hiện hoạt tính quang xúc tác của chúng.

Như vậy, kết quả nghiên cứu cho thấy, có thể tạo ra chất xúc tác quang mới bằng cách kết hợp TiO_2 có độ linh động electron cao với các xúc tác titanate như pseudobrookite hoặc perovskite năng lượng vùng cấm thấp. Mặc dù, có cấu trúc và tính chất khác nhau, nhưng phản ứng quang phân hủy CA trên các xúc tác đều theo mô hình Langmuir-Hinshelwood và phương trình (3.10) là phương trình động học chung

cho quá trình quang phân hủy CA trên các xúc tác TiO_2 , pseudobrookite Al_2TiO_5 và xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti dưới ánh sáng UV-A. Dạng phương trình động học (3.10) chỉ ra rằng các chất tham gia phản ứng hấp phụ trên cùng một loại tâm hoạt động. Giá trị số mũ $\alpha = 0,5$ cho thấy phản ứng diễn ra ở bề mặt che phủ trung bình. Đặc biệt, trên các xúc tác sự tái tổ hợp các cặp electron-lỗ trống được hạn chế và electron cùng với lỗ trống tiêu tốn trong các phản ứng hóa học cao hơn.

Tóm lại, trên các xúc tác (Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti): O_2 hiện diện trên tử và dưới mẫu số của phương trình động học; cường độ ánh sáng chỉ hiện diện trên tử số của phương trình động học; CA hiện diện dưới mẫu số của phương trình động học với hệ số mũ cao hơn so với CA trên tử số. Các tác nhân oxy hóa: OH^\bullet , OO^\bullet và h^+ sinh ra trong quá trình phản ứng có vai trò tương đương nhau cho sự phân hủy CA. Mật độ của các tác nhân oxy hóa quyết định hoạt tính quang của các xúc tác và thứ tự mật độ các tác nhân oxy hóa của các xúc tác như sau: Ti-a > MTO/Ti > Ti-w > ATO, phù hợp với thứ tự hoạt tính của các xúc tác. Sản phẩm của quá trình quang hóa CA trên các xúc tác xem như là CO_2 và H_2O vì nồng độ của các sản phẩm phụ sinh ra ở nồng độ thấp và ở dạng vết thông qua kết quả phân tích HNMR.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Luận án “Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước” đạt được các kết quả và đưa ra một số kết luận sau:

1) Tổng hợp thành công xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và điều chỉnh thành phần pha, năng lượng vùng cấm, điểm đẳng điện và tính chất lý-hóa từ đó thay đổi hoạt tính của TiO_2 bằng cách sử dụng các dung môi thủy nhiệt khác nhau. Xúc tác TiO_2 điều chế trong môi trường acid (Ti-a) có năng lượng vùng cấm thấp nhất nên có hoạt tính quang tốt hơn so với xúc tác P25. Trong khi đó, ưu điểm của xúc tác Ti-w là có diện tích bề mặt cao và sử dụng dung môi thân thiện môi trường. Hoạt tính quang của các xúc tác giảm theo thứ tự sau: $\text{Ti-a} > \text{P25} > \text{Ti-w} > \text{Ti-b}$.

2) Tổng hợp thành công các xúc tác titanate MTO giàu pha Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 và CoTiO_3 với năng lượng vùng cấm thấp bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ nung tương đối thấp. Hoạt tính quang xúc tác của nhóm vật liệu MTO thấp do có diện tích bề mặt riêng thấp, với độ chuyển hóa sau 90 min tương ứng là 44,2; 4,6 và 8,5%.

3) Tổng hợp thành công các xúc tác dị cấu trúc kết hợp giữa MTO với Ti-w bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt trong dung môi nước. Các xúc tác dị cấu trúc tốt nhất: 33%ATO/Ti, 10%FTO/Ti và 5%CTO/Ti có diện tích bề mặt riêng cao và năng lượng vùng cấm thấp. Kết quả làm tăng hoạt tính quang xúc tác, tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng. Sau 90 min phản ứng, độ chuyển hóa đạt lần lượt là 77,5; 89,0 và 80,9% so với 72,5% của Ti-w.

4) Động học phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A trên 6 xúc tác điển hình: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được nghiên cứu toàn diện bao gồm sự ảnh hưởng của nồng độ CA, O_2 hòa tan và cường độ ánh sáng cũng như vai trò của các tác nhân oxy hóa (lỗ trống h^+ , gốc tự do hydroxyl HO^\bullet và gốc tự do hydroperoxide OO^\bullet) được đánh giá chi tiết và các hợp chất trung gian được định danh và định lượng. Phương trình động học được đề xuất dựa trên tổng hợp các kết quả nghiên cứu khác nhau. Kết quả cho thấy, phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A trên các xúc tác đều diễn ra theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood và phương trình

$$r = \frac{k \times (k_{HO^\bullet} C_{HO^\bullet} + k_{O_2^\bullet} C_{O_2^\bullet} + k_{h^+} C_{h^+}) \times C_{CA}^{0.5} \times C_{O_2} \times I^\beta}{(1 + k_1 C_{CA}^{0.5} + k_2 C_{CA} + k_3 C_{O_2} + k_4 C_{CO_2})}$$

là phương trình động học chung cho phản ứng trên các xúc tác. Kết quả xác định các yếu tố quan trọng nhất quyết định hoạt tính quang phân hủy CA của các xúc tác trên cơ sở TiO₂ và MTO/Ti là mật độ các tác nhân oxy hóa (OH[•], O₂^{•-} và h⁺) và hiệu quả sử dụng ánh sáng thể hiện qua giá trị bậc β.

Kết quả cho thấy, vật liệu dị cấu trúc MTO/Ti là xúc tác tiềm năng cho xử lý nước ô nhiễm các hợp chất phenolic. Kết quả nghiên cứu về xúc tác và động học phản ứng có thể ứng dụng cho các hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác và mở rộng đối tượng ứng dụng.

Kiến nghị

Luận án “Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước” có các kiến nghị sau:

- 1) Nghiên cứu đề xuất các phương pháp tổng hợp xúc tác TiO₂ có năng lượng vùng cấm thấp và hoạt tính cao hấp phụ ánh sáng mặt trời với quy mô lớn và chi phí thấp.
- 2) Nghiên cứu tổng hợp các xúc tác titanate: perovskite và pseudobrookite khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt để cải thiện diện tích bề mặt riêng.
- 3) Cải thiện hoạt tính quang của hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti bằng cách đa dạng hóa các vật liệu nhóm MTO, biến đổi cấu trúc MTO bằng cách thay thế một phần các kim loại A và B.
- 4) Nghiên cứu toàn diện động học và cơ chế phản ứng quang phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước bằng các phương pháp khác nhau.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1) Cung cấp quy trình tổng hợp xúc tác quang với những ưu điểm vượt trội: thủy nhiệt tiền chất $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ có thể kiểm soát thành phần pha và điện tích bề mặt xúc tác TiO_2 thông qua pH môi trường tổng hợp; pseudobrookite (Al_2TiO_5 và Fe_2TiO_5) và perosvkite (CoTiO_3) tạo thành bằng phương pháp sol-gel với nhiệt độ nung thấp.

2) Tìm ra được các xúc tác quang mới tiềm năng cho phản ứng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm nguồn nước như Ti-a, pseudobrookite Al_2TiO_5 và xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti (33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti). Các xúc tác có hoạt tính quang phân hủy cao hơn xúc tác thương mại P25 Degusa.

3) Đã nghiên cứu một cách toàn diện và đề xuất được phương trình động học phản ứng quang xúc tác phân hủy cinnamic acid ở điều kiện môi trường thực tế của phản ứng và ở pH tự nhiên của CA. Đánh giá mức độ sự ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa và định danh được các hợp chất trung gian. Trên cơ sở đó, đề xuất được phương trình động học theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood. Đặc điểm của mô hình động học này là mô tả phản ứng trong điều kiện thực tế của phản ứng, đóng góp vào hiểu biết của nhóm phản ứng xúc tác dị thể mới-quang xúc tác.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ ĐÃ CÔNG BỐ

1. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Nguyen Tri, Phan Thi Hong Phuong and Hoang Tien Cuong, *A low temperature fabrication and photoactivity of Al_2TiO_5 in cinnamic acid degradation*, **Materials Transactions**, 2019, 60(9), 2022-2027. (**Q2**, ISSN: 1345-9678, **IF: 1.377**).
2. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh and Nguyen Tri, *Controlling phase composition, properties and activity of TiO_2 nano-photocatalyst synthesized by hydrothermal technique in the degradation of cinnamic acid solution*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2020, 20(9), 5418-5425. (**Q3**, ISSN: 1533-4880, **IF: 1.354**).
3. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Nguyen Tri and Luu Cam Loc, *Fabrication of TiO_2/Al_2TiO_5 nanocomposite photocatalysts*, **International Journal of Nanotechnology**, 2020, 17(7/8/9/10), 607-622. (**Q3**, ISSN: 1475-7435, **IF: 0.367**).
4. Nguyen Dien Trung, Nguyen Tri, Phan Hong Phuong and Ha Cam Anh, *Synthesis of highly active heterostructured Al_2TiO_5/TiO_2 photocatalyst in a neutral medium*, **Journal of Nanomaterials**, 2020, Article ID 6684791. (**Q2**, ISSN: 1687-4110, **IF: 3.791**).
5. Nguyen Phung Anh, Nguyen Tri, Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Hoang Tien Cuong, Nguyen Thi Thuy Van, Luu Cam Loc, *Environmentally friendly fabrication of $Fe_2TiO_5-TiO_2$ nanocomposite for enhanced photodegradation of cinnamic acid solution*, **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, 2022, 12(4), 045015. (**Q2**, ISSN: 2043-6262, **IF: 2.379**).
6. Ha Cam Anh, Nguyen Dien Trung, Nguyen Tri, *Green fabrication of heterostructured $CoTiO_3/TiO_2$ nanocatalyst for efficient photocatalytic degradation of cinnamic acid*, **ACS Omega**, 2022, 7(44), 40163-40175. (**Q1**, ISSN: 2470-1343, **IF: 4.132**).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. M. Hunge, A. A. Yadav, M. A. Mahadik, V. L. Mathe and C. H. Bhosale, *A highly efficient visible-light responsive sprayed WO₃/FTO photoanode for photoelectrocatalytic degradation of brilliant blue*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 85, 273-281.
2. A. Asthana, K. Momeni, A. Prasad, Y. K. Yap and R. S. Yassar, *On the correlation of crystal defects and band gap properties of ZnO nanobelts*, Applied Physics A, 2011, 105, 909-914.
3. Q. Mi, Y. Ping, Y. Li, B. Cao, B. S. Brunshwig, P. G. Khalifah, G. A. Galli, H. B. Gray and N. S. Lewis, *Thermally stable N₂-intercalated WO₃ photoanodes for water oxidation*, Journal of the American Chemical Society, 2012, 134, 18318-18324.
4. P. Kanhere and Z. Chen, *A Review on visible light active perovskite-based photocatalysts*, Molecules, 2014, 19, 19995-20022.
5. M. S. Akple, J. Low, S. Wageh, A. A. Al Ghamdi, J. Yu and J. Zhang, *Enhanced visible light photocatalytic H₂-production of g-C₃N₄/WS₂ composite heterostructures*, Applied Surface Science, 2015, 358, 196-203.
6. A. Thirunavukkarasu, R. Nithya and R. Sivashankar, *A review on the role of nanomaterials in the removal of organic pollutants from wastewater*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19, 751-778.
7. A. S. Adeleye, J. R. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su and A. A. Keller, *Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability*, Chemical Engineering Journal, 2016, 286, 640-662.
8. B. C. Hodges, E. L. Cates and J. H. Kim, *Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials*, Nature Nanotechnology, 2018, 13, 642-650.
9. A. M. Briggs, M. J. Cross, D. G. Hoy, L. Sánchez Riera, F. M. Blyth, A. D. Woolf and L. March, *Musculoskeletal health conditions represent a global threat to healthy aging: A report for the 2015 world health organization world report on ageing and health*, Gerontologist, 2016, 56, 243-255.
10. M. I. Hussain, A. Muscolo, M. Farooq and W. Ahmad, *Sustainable use and management of non-conventional water resources for rehabilitation of marginal lands*

in arid and semiarid environments, Agricultural Water Management, 2019, 221, 462-476.

11. M. A. Hanjra, J. Blackwell, G. Carr, F. Zhang and T. M. Jackson, *Wastewater irrigation and environmental health: Implications for water governance and public policy*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2012, 215, 255-269.

12. A. Y. Hoekstra and M. M. Mekonnen, *The water footprint of humanity*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109, 3232.

13. F. Pedrero, I. Kalavrouziotis, J. J. Alarcón, P. Koukoulakis and T. Asano, *Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture: Review of some practices in Spain and Greece*, Agricultural Water Management, 2010, 97, 1233-1241.

14. W. Chen, S. Lu, N. Pan and W. Jiao, *Impacts of long-term reclaimed water irrigation on soil salinity accumulation in urban green land in Beijing*, Water Resources Research, 2013, 49, 7401-7410.

15. S. Chaoua, S. Boussaa, A. El Gharmali and A. Boumezzough, *Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in Morocco*, Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 2019, 18, 429-436.

16. H. B. Rashmi and P. S. Negi, *Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits*, Food Research International, 2020, 136, 109298.

17. L. Chen, X. Yang, W. Raza, J. Li, Y. Liu, M. Qiu, F. Zhang and Q. Shen, *Trichoderma harzianum SQR-T037 rapidly degrades allelochemicals in rhizospheres of continuously cropped cucumbers*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 89, 1653-1663.

18. N. B. Singh, K. Yadav and N. Amist, *Phytotoxic effects of cinnamic acid on cabbage (Brassica oleracea var. capitata)*, Journal of Stress Physiology, 2013, 9, 307-317.

19. V. H. Salvador, R. B. Lima, W. D. dos Santos, A. R. Soares, P. A. F. Böhm, R. Marchiosi, M. d. L. L. Ferrarese and O. Ferrarese Filho, *Cinnamic acid increases lignin production and inhibits soybean root growth*, Plos One, 2013, 8, 69105.

20. J. Yu, Y. Sun, Y. Zhang, J. Ding, X. Xia, C. Xiao, K. Shi and Y. Zhou, *Selective*

*trans-cinnamic acid uptake impairs $[Ca^{2+}]_{cyt}$ homeostasis and growth in *Cucumis sativus L.**, Journal of Chemical Ecology, 2009, 35, 1471-1477.

21. F. Wu, X. Wang and C. Xue, *Effect of cinnamic acid on soil microbial characteristics in the cucumber rhizosphere*, European Journal of Soil Biology, 2009, 45, 356-362.

22. W. Yakhlef, R. Arhab, C. Romero, M. Brenes, A. de Castro and E. Medina, *Phenolic composition and antimicrobial activity of Algerian olive products and by-products*, LWT-Food Science and Technology, 2018, 93, 323-328.

23. A. A. Deeb, M. K. Fayyad and M. A. Alawi, *Separation of polyphenols from Jordanian olive oil mill wastewater*, Chromatography Research International, 2012, 2012, 812127.

24. T. S. Singh and S. Mitra, *Interaction of cinnamic acid derivatives with serum albumins: a fluorescence spectroscopic study*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 78, 942-948.

25. S. Feizpoor and A. Habibi Yangjeh, *Ternary $TiO_2/Fe_3O_4/CoWO_4$ nanocomposites: Novel magnetic visible-light-driven photocatalysts with substantially enhanced activity through p-n heterojunction*, Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524, 325-336.

26. C. Fernández, M. S. Larrechi and M. P. Callao, *An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29, 1202-1211.

27. M. K. Ji, H. C. Kim, V. R. Sapireddy, H. S. Yun, R. A. I. Abou Shanab, J. Choi, W. Lee, T. C. Timmes, Inamuddin and B. H. Jeon, *Simultaneous nutrient removal and lipid production from pretreated piggery wastewater by *Chlorella vulgaris* YSW-04*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97, 2701-2710.

28. K. P. M. Mosse, A. F. Patti, E. W. Christen and T. R. Cavagnaro, *Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia*, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2011, 17, 111-122.

29. Y. Wang, X. Li, L. Zhen, H. Zhang, Y. Zhang and C. Wang, *Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230, 115-121.

30. E. Vialkova and E. Glushchenko, *Wastewater treatment in remote arctic*

settlements, Water, 2021, 13, 919.

31. M. A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4, 361-377.

32. E. Rossetto, D. I. Petkowicz, J. H. Z. dos Santos, S. B. C. Pergher and F. G. Penha, *Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue*, Applied Clay Science, 2010, 48, 602-606.

33. E. Casbeer, V. K. Sharma and X. Z. Li, *Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review*, Separation and Purification Technology, 2012, 87, 1-14.

34. C. Chen, W. Ma and J. Zhao, *Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation*, Chemical Society Reviews, 2010, 39, 4206-4219.

35. R. Abe, *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010, 11, 179-209.

36. Y. Qu and X. Duan, *Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts*, Chemical Society Reviews, 2013, 42, 2568-2580.

37. A. Kubacka, M. Fernández García and G. Colón, *Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications*, Chemical Reviews, 2012, 112, 1555-1614.

38. M. Hasanpour and M. Hatami, *Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study*, Journal of Molecular Liquids, 2020, 309, 113094.

39. J. M. Burns, W. J. Cooper, J. L. Ferry, D. W. King, B. P. DiMento, K. McNeill, C. J. Miller, W. L. Miller, B. M. Peake, S. A. Rusak, A. L. Rose and T. D. Waite, *Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments*, Aquatic Sciences, 2012, 74, 683-734.

40. W. He, H. K. Kim, W. G. Wamer, D. Melka, J. H. Callahan and J. J. Yin, *Photogenerated charge carriers and reactive oxygen species in ZnO/Au hybrid nanostructures with enhanced photocatalytic and antibacterial activity*, Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 750-757.

41. X. a. Dong, Z. Cui, Y. Sun and F. Dong, *Humidity-independent photocatalytic toluene mineralization benefits from the utilization of edge hydroxyls in layered double*

hydroxides (LDHs): A combined operando and theoretical investigation, ACS Catalysis, 2021, 11, 8132-8139.

42. B. G. Kwon, J. O. Kim and J. K. Kwon, *An advanced kinetic method for $\text{HOO}^{\bullet}/\text{OO}^{\bullet-}$ determination by using terephthalate in the aqueous solution*, Environmental Engineering Research, 2012, 17, 205-210.

43. W. H. Koppenol, D. M. Stanbury and P. L. Bounds, *Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water*, Free Radical Biology and Medicine, 2010, 49, 317-322.

44. X. J. Yang, X. M. Xu, J. Xu and Y. F. Han, *Iron oxychloride (FeOCl): an efficient Fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants*, Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 16058-16061.

45. L. Diez, M. H. Livertoux, A. A. Stark, M. Wellman-Rousseau and P. Leroy, *High-performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols*, Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001, 763, 185-193.

46. E. Peralta, G. Roa, J. A. Hernandez Servin, R. Romero, P. Balderas and R. Natividad, *Hydroxyl radicals quantification by UV spectrophotometry*, Electrochimica Acta, 2014, 129, 137-141.

47. Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, *Comment on "Coumarin as a quantitative probe for hydroxyl radical formation in heterogeneous photocatalysis"*, The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123, 20682-20684.

48. F. Tampieri, M. P. Ginebra and C. Canal, *Quantification of plasma-produced hydroxyl radicals in solution and their dependence on the pH*, Analytical Chemistry, 2021, 93, 3666-3670.

49. D. Montanaro, R. Lavecchia, E. Petrucci and A. Zuorro, *UV-assisted electrochemical degradation of coumarin on boron-doped diamond electrodes*, Chemical Engineering Journal, 2017, 323, 512-519.

50. Y. Nakabayashi and Y. Nosaka, *The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO_2 single crystals*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17, 30570-30576.

51. T. Hirakawa and Y. Nosaka, *Properties of $\text{O-O}^{\bullet-}$ and OH^{\bullet} Formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions*,

Langmuir, 2002, 18, 3247-3254.

52. Y. M. Hunge, A. A. Yadav and V. L. Mathe, *Oxidative degradation of phthalic acid using TiO₂ photocatalyst*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29, 6183-6187.

53. D. Zigah, J. Rodríguez-López and A. J. Bard, *Quantification of photoelectrogenerated hydroxyl radical on TiO₂ by surface interrogation scanning electrochemical microscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14, 12764-12772.

54. F. Collin, *Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases*, International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20, 2407.

55. J. Xiao, Y. Xie, Q. Han, H. Cao, Y. Wang, F. Nawaz and F. Duan, *Superoxide radical-mediated photocatalytic oxidation of phenolic compounds over Ag⁺/TiO₂: Influence of electron donating and withdrawing substituents*, Journal of Hazardous Materials, 2016, 304, 126-133.

56. C. L. Hawkins and M. J. Davies, *Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology*, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 2014, 1840, 708-721.

57. T. Montalvo Herrera, D. Sánchez Martínez and L. Torres Martínez, *Sonochemical synthesis of CaBi₆O₁₀ nanoplates: photocatalytic degradation of organic pollutants (ciprofloxacin and methylene blue) and oxidizing species study (h⁺, HO[•], H₂O₂ and OO⁻)*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92, 1496-1502.

58. X. Xu, Y. Sun, Z. Fan, D. Zhao, S. Xiong, B. Zhang, S. Zhou and G. Liu, *Mechanisms for O-O[•] and •OH production on flowerlike BiVO₄ photocatalysis based on electron spin resonance*, Journal Frontiers in Chemistry, 2018, 6, 64.

59. T. Liu, L. Wang, X. Lu, J. Fan, X. Cai, B. Gao, R. Miao, J. Wang and Y. Lv, *Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: Adsorption, active species, and pathways*, RSC Advances, 2017, 7, 12292-12300.

60. R. P. Cavalcante, D. M. de Oliveira, L. d. M. da Silva, J. Giménez, S. Esplugas, S. C. de Oliveira, R. F. Dantas, C. Sans and A. Machulek, *Evaluation of the main active species involved in the TiO₂ photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its*

- by-products*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9, 105109.
61. B. Pal, R. Kaur and I. S. Grover, *Superior adsorption and photodegradation of eriochrome black-T dye by Fe³⁺ and Pt⁴⁺ impregnated TiO₂ nanostructures of different shapes*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33, 178-184.
62. M. Pelaez, A. A. de la Cruz, K. O'Shea, P. Falaras and D. D. Dionysiou, *Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst*, Water Research, 2011, 45, 3787-96.
63. H. Y. He, J. F. Huang, L. Y. Cao and J. P. Wu, *Photodegradation of methyl orange aqueous on MnWO₄ powder under different light resources and initial pH*, Desalination, 2010, 252, 66-70.
64. Y. J. Chiang and C. C. Lin, *Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts*, Powder Technology, 2013, 246, 137-143.
65. H. R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur and V. Vatanpour, *High-performance pure and Fe³⁺ ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation*, Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251, 370-378.
66. J. Madureira, L. Barros, R. Melo, S. C. Verde, I. C. Ferreira and F. Margaça, *Degradation of phenolic acids by gamma radiation as model compounds of cork wastewaters*, Chemical Engineering Journal, 2018, 341, 227-237.
67. M. Pirilä, M. Saouabe, S. Ojala, B. Rathnayake, F. Drault, A. Valtanen, M. Huuhtanen, R. Brahmi and R. L. Keiski, *Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater*, Topics in Catalysis, 2015, 58, 1085-1099.
68. M. Aslam, I. M. I. Ismail, S. Chandrasekaran and A. Hameed, *Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped WO₃ powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols*, Journal of Hazardous Materials, 2014, 276, 120-128.
69. M. Mishra and D. M. Chun, *α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review*, Applied Catalysis A: General, 2015, 498, 126-141.
70. M. Cargnello, T. R. Gordon and C. B. Murray, *Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals*, Chemical Reviews, 2014, 114, 9319-9345.

71. S. P. Hong, J. Park, S. S. M. Bhat, T. H. Lee, S. A. Lee, K. Hong, M. J. Choi, M. Shokouhimehr and H. W. Jang, *Comprehensive study on the morphology control of TiO₂ nanorods on foreign substrates by the hydrothermal method*, *Crystal Growth & Design*, 2018, 18, 6504-6512.
72. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, *Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials*, *Chemical Reviews*, 2014, 114, 9919-9986.
73. Y. Ohno, K. Tomita, Y. Komatsubara, T. Taniguchi, K. Katsumata, N. Matsushita, T. Kogure and K. Okada, *Pseudo-cube shaped brookite (TiO₂) nanocrystals synthesized by an oleate-modified hydrothermal growth method*, *Crystal Growth & Design*, 2011, 11, 4831-4836.
74. K. Bourikas, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, *Titanium dioxide (anatase and rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts*, *Chemical Reviews*, 2014, 114, 9754-9823.
75. M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24, 195503.
76. H. Cheng, J. Wang, Y. Zhao and X. Han, *Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials*, *RSC Advances*, 2014, 4, 47031-47038.
77. E. Kusiak Nejman and A. W. Morawski, *TiO₂/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253, 179-186.
78. C. G. Lee, H. Javed, D. Zhang, J. H. Kim, P. Westerhoff, Q. Li and P. J. J. Alvarez, *Porous electrospun fibers embedding TiO₂ for adsorption and photocatalytic degradation of water pollutants*, *Environmental Science & Technology*, 2018, 52, 4285-4293.
79. A. Turolla, D. Santoro, J. R. de Bruyn, F. Crapulli and M. Antonelli, *Nanoparticle scattering characterization and mechanistic modelling of UV-TiO₂ photocatalytic reactors using computational fluid dynamics*, *Water Research*, 2016, 88, 117-126.
80. N. Raza, W. Raza, H. Gul, M. Azam, J. Lee, K. Vikrant and K. H. Kim, *Solar-light-active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic*

- removal of organic dye*, Journal of Cleaner Production, 2020, 254, 120031.
81. R. Verma and S. K. Samdarshi, *Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO₂*, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 629, 105-112.
82. Z. Luo, A. S. Poyraz, C. H. Kuo, R. Miao, Y. Meng, S. Y. Chen, T. Jiang, C. Wenos and S. L. Suib, *Crystalline mixed phase (anatase/rutile) mesoporous titanium dioxides for visible light photocatalytic activity*, Chemistry of Materials, 2014, 27, 6-17.
83. F. Peng, H. Gao, G. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang and Q. Liu, *Synergistic effects of Sm and C co-doped mixed phase crystalline TiO₂ for visible light photocatalytic activity*, Materials, 2017, 10, 209.
84. R. Su, R. Bechstein, L. Sør, R. T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjörnsson, A. Palmqvist and F. Besenbacher, *How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂*, The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115, 24287-24292.
85. R. L. Z. Hoyer, K. P. Musselman and J. L. MacManus-Driscoll, *Research update: Doping ZnO and TiO₂ for solar cells*, APL Materials, 2013, 1, 060701.
86. F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *First-principles modeling of the adsorption geometry and electronic structure of Ru(II) dyes on extended TiO₂ substrates for dye-sensitized solar cell applications*, The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114, 6054-6061.
87. M. Khan, S. R. Gul, J. Li and W. Cao, *Variations in the structural, electronic and optical properties of N-doped TiO₂ with increasing N doping concentration*, Modern Physics Letters B, 2015, 29, 1550022.
88. Y. T. Lin, C. H. Weng, Y. H. Lin, C. C. Shieh and F. Y. Chen, *Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst*, Separation and Purification Technology, 2013, 116, 114-123.
89. S. U. M. Khan, A. S. Mofareh and B. I. William, *Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂*, Science, 2002, 297, 2243-2245.
90. G. Liu, C. Sun, S. C. Smith, L. Wang, G. Q. Lu and H. M. Cheng, *Sulfur doped anatase TiO₂ single crystals with a high percentage of {001} facets*, Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349, 477-483.
91. P. Goswami and J. N. Ganguli, *A novel synthetic approach for the preparation of*

- sulfated titania with enhanced photocatalytic activity*, RSC Advances, 2013, 3, 8878-8888.
92. P. V. R. K. Ramacharyulu, D. B. Nimbalkar, J. P. Kumar, G. K. Prasad and S. C. Ke, *N-doped, S-doped TiO₂ nanocatalysts: synthesis, characterization and photocatalytic activity in the presence of sunlight*, RSC Advances, 2015, 5, 37096-37101.
93. N. Sharotri and D. Sud, *A greener approach to synthesize visible light responsive nanoporous S-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity*, New Journal of Chemistry, 2015, 39, 2217-2223.
94. W. Q. Fang, X. L. Wang, H. Zhang, Y. Jia, Z. Huo, Z. Li, H. Zhao, H. G. Yang and X. Yao, *Manipulating solar absorption and electron transport properties of rutile TiO₂ photocatalysts via highly n-type F-doping*, Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2, 3513-3520.
95. J. H. Pan, Z. Cai, Y. Yu and X. S. Zhao, *Controllable synthesis of mesoporous F-TiO₂ spheres for effective photocatalysis*, Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 11430-11438.
96. F. Zhang, Z. Cheng, L. Kang, L. Cui, W. Liu, X. Xu, G. Hou and H. Yang, *A novel preparation of Ag-doped TiO₂ nanofibers with enhanced stability of photocatalytic activity*, RSC Advances, 2015, 5, 32088-32091.
97. S. Sajjad, S. A. K. Leghari and J. Zhang, *Copper impregnated ionic liquid assisted mesoporous titania: visible light photocatalyst*, RSC Advances, 2013, 3, 12678-12687.
98. X. J. Yang, S. Wang, H. M. Sun, X. B. Wang and J. S. Lian, *Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25, 504-509.
99. J. Du, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu and D. J. Kang, *A template method for synthesis of porous Sn-doped TiO₂ monolith and its enhanced photocatalytic activity*, Materials Letters, 2013, 93, 419-422.
100. E. A. Katz, *Perovskite: Name puzzle and German-Russian odyssey of discovery*, Helvetica Chimica Acta, 2020, 103, e2000061.
101. H. Arandiyan, Y. Wang, H. Sun, M. Rezaei and H. Dai, *Ordered meso- and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications*, Chemical Communications, 2018, 54, 6484-6502.

102. J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao and J. Li, *Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis*, ACS Catalysis, 2014, 4, 2917-2940.
103. H. Zhu, P. Zhang and S. Dai, *Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis*, ACS Catalysis, 2015, 5, 6370-6385.
104. A. Kumar, A. Kumar and V. Krishnan, *Perovskite oxide based materials for energy and environment-oriented photocatalysis*, ACS Catalysis, 2020, 10, 10253-10315.
105. Y. Huang, J. Liu, Y. Deng, Y. Qian, X. Jia, M. Ma, C. Yang, K. Liu, Z. Wang, S. Qu and Z. Wang, *The application of perovskite materials in solar water splitting*, Journal of Semiconductors, 2020, 41, 011701.
106. J. Kong, T. Yang, Z. Rui and H. Ji, *Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives*, Catalysis Today, 2019, 327, 47-63.
107. K. Wangkawong, S. Phanichphant, D. Tantraviwat and B. Inceesungvorn, *CoTiO₃/Ag₃VO₄ composite: A study on the role of CoTiO₃ and the active species in the photocatalytic degradation of methylene blue*, Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 454, 210-215.
108. F. L. Chi, G. D. Zhou, B. Song, B. Yang, Y. H. Lv, S. L. Ran and C. G. Li, *CoTiO₃ nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for the degradation of organic pollutants under visible-light illumination*, Journal of Nano Research, 2016, 42, 73-79.
109. S. Subramanian, S. Ganapathy, S. Subramanian, M. Rajaram, R. Thangaraj and J. Ramasamy, *Effect of photocatalytic activity on cobalt titanate (CoTiO₃) nanostructures*, Materials Today: Proceedings, 2020, 33, 2274-2278.
110. M. E. Z. Morín, L. M. T. Martínez, D. S. Martínez and C. G. Solis, *Photocatalytic performance of titanates with formula MTiO₃ (M = Fe, Ni, and Co) synthesized by solvo-combustion method*, Materials Research, 2017, 20, 1322-1331.
111. O. N. Kazheva, N. V. Zubkova, C. Schäfer, N. V. Chukanov, I. V. Pekov, S. N. Britvin and D. Y. Pushcharovsky, *The pseudobrookite group: Crystal chemical features of the armalcolite Fe²⁺ analogue*, Doklady Earth Sciences, 2021, 497, 305-309.

112. C. Hongzhi, X. Guo gang, G. Chuanliang, J. Lin and Z. Wenlong, *Synthesis of porous Al₂TiO₅ ceramic by reaction sintering method*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2012, 120, 413-416.
113. H. Nishijima and Y. Suzuki, *Microstructural control of porous Al₂TiO₅ by using potato starch as pore-forming agent*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2014, 122, 565-569.
114. F. Bakhshandeh, A. Azarniya, H. R. Madaah Hosseini and S. Jafari, *Are aluminium titanate-based nanostructures new photocatalytic materials? Possibilities and perspectives*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 353, 316-324.
115. A. Azarniya, M. Zekavat, M. Soltaninejad, F. Bakhshandeh, H. Reza Madaah Hosseini, S. Kashani, C. Amutha, S. Khatiboleslam Sadrnezhad and S. Ramakrishna, *Preparation of nitrogen-doped aluminium titanate (Al₂TiO₅) nanostructures: Application to removal of organic pollutants from aqueous media*, Advanced Powder Technology, 2020, 31, 3328-3341.
116. N. Chorna, N. Smirnova, V. Vorobets, G. Kolbasov and O. Linnik, *Nitrogen doped iron titanate films: photoelectrochemical, electrocatalytic, photocatalytic and structural features*, Applied Surface Science, 2019, 473, 343-351.
117. Z. Z. Vasiljevic, M. P. Dojcinovic, J. D. Vujancevic, I. Jankovic Castvan, M. Ognjanovic, N. B. Tadic, S. Stojadinovic, G. O. Brankovic and M. V. Nikolic, *Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method*, Royal Society Open Science, 2020, 7, 200708.
118. P. S. Bassi, S. Y. Chiam, Gurudayal, J. Barber and L. H. Wong, *Hydrothermal grown nanoporous iron based titanate, Fe₂TiO₅ for light driven water splitting*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6, 22490-22495.
119. K. Bahareh and M. H. Habibi, *High photocatalytic activity of light-driven Fe₂TiO₅ nanoheterostructure toward degradation of antibiotic metronidazole*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 80, 292-300.
120. H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid and X. Duan, *Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures*, Energy & Environmental Science, 2012, 5, 6732-6743.

121. S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z. X. Guo and J. Tang, *Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review*, *Energy & Environmental Science*, 2015, 8, 731-759.
122. H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu and X. Wang, *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances*, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 5234-5244.
123. R. Verma, J. Gangwar and A. K. Srivastava, *Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health*, *RSC Advances*, 2017, 7, 44199-44224.
124. K. Maeda, *Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts*, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1486-1503.
125. Q. Xu, D. Ma, S. Yang, Z. Tian, B. Cheng and J. Fan, *Novel g-C₃N₄/g-C₃N₄ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation*, *Applied Surface Science*, 2019, 495, 143555.
126. C. Ma, D. Wu, X. Yao, X. Liu, M. Wei, Y. Liu, Z. Ma, P. Huo and Y. Yan, *Enhanced visible-light photocatalytic decomposition of organic dye over CdSe/Al₂TiO₅ heterojunction photocatalysts*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 712, 486-493.
127. Z. Lou, Y. Li, H. Song, Z. Ye and L. Zhu, *Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity*, *RSC Advances*, 2016, 6, 45343-45348.
128. M. S. Hassan, *One pot synthesis of CoTiO₃-TiO₂ composite nanofibers and its application in dye degradation*, *International Journal of Chemoinformatics and Chemical Engineering*, 2019, 8, 47-56.
129. M. M. Bellah, S. M. Christensen and S. M. Iqbal, *Nanostructures for medical diagnostics*, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, 486301.
130. S. Chaturvedi, P. N. Dave and N. K. Shah, *Applications of nano-catalyst in new era*, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012, 16, 307-325.
131. A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi and F. Faupel, *Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, 170, 2-27.
132. I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir and A. Bukhari, *Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of*

- nanoparticles*, Green Chemistry Letters and Reviews, 2020, 13, 223-245.
133. S. Gupta and M. Tripathi, *A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route*, Open Chemistry, 2012, 10, 279-294.
134. C. de Coelho Escobar and J. H. Z. dos Santos, *Effect of the sol-gel route on the textural characteristics of silica imprinted with Rhodamine B*, Journal of Separation Science, 2014, 37, 868-875.
135. K. Kajihara, *Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses*, Journal of Asian Ceramic Societies, 2013, 1, 121-133.
136. M. Parashar, V. K. Shukla and R. Singh, *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: A review on synthesis, characterization and applications*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31, 3729-3749.
137. S. Mitra and A. R. Kulkarni, *Citrate-gel synthesis of lithium sodium niobate nano-crystalline powder: Phase formation and morphology studies*, Advanced Science Letters, 2014, 20, 1187-1190.
138. A. M. Dumitrescu, P. M. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A. R. Iordan and M. N. Palamaru, *Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe₂O₄ samples with potential catalytic properties*, Powder Technology, 2013, 243, 9-17.
139. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Materials Horizons, 2016, 3, 91-112.
140. A. Azarniya, A. Azarniya, H. R. M. Hosseini and A. Simchi, *Nanostructured aluminium titanate (Al₂TiO₅) particles and nanofibers: Synthesis and mechanism of microstructural evolution*, Materials Characterization, 2015, 103, 125-132.
141. M. Sobhani, H. R. Rezaie and R. Naghizadeh, *Sol-gel synthesis of aluminum titanate (Al₂TiO₅) nano-particles*, Journal of Materials Processing Technology, 2008, 206, 282-285.
142. R. S. Devan, R. A. Patil, J. H. Lin and Y. R. Ma, *One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications*, Advanced Functional Materials, 2012, 22, 3326-3370.
143. M. Malligavathy, S. Iyyapushpam, S. T. Nishanthi and D. P. Padiyan, *Role of hydrothermal temperature on crystallinity, photoluminescence, photocatalytic and gas sensing properties of TiO₂ nanoparticles*, Pramana-Journal of Physics, 2018, 90, 44.
144. S. A. Yazid, Z. M. Rosli and J. M. Juoi, *Effect of titanium (IV) isopropoxide*

molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route, Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8, 1434-1439.

145. N. Abdul Rahman, A. Ramli and C. Fai Kait, *Preliminary study on effect of hydrothermal temperature during TiO₂ synthesis on the biodiesel production from waste cooking oil*, Sains Malaysiana, 2021, 50, 1685-1695.

146. H. Li, X. Shen, Y. Liu, L. Wang, J. Lei and J. Zhang, *Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity*, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646, 380-386.

147. J. Zhang, P. Sun, P. Jiang, Z. Guo, W. Liu, Q. Lu and W. Cao, *The formation mechanism of TiO₂ polymorphs under hydrothermal conditions based on the structural evolution of [Ti(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{4-h} monomers*, Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7, 5764-5771.

148. J. Zhou, B. Song, G. Zhao and G. Han, *Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO₂ hierarchical structures by solvothermal method*, Nanoscale Research Letters, 2012, 7, 217.

149. L. Cano Casanova, A. Amorós Pérez, M. Ouzzine, M. A. Lillo Ródenas and M. C. Román Martínez, *One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220, 645-653.

150. A. Morlando, J. McNamara, Y. Rehman, V. Sencadas, P. J. Barker and K. Konstantinov, *Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanorods and their decoration with CeO₂ nanoparticles as low-photocatalytic active ingredients in UV filtering applications*, Journal of Materials Science, 2020, 55, 8095-8108.

151. N. Nabavi, M. Peyda and G. Sadeghi, *The photocatalytic kinetics of the methyl orange degradation in the aqueous suspension of irradiated TiO₂*, Journal of Human Environment and Health Promotion, 2017, 2, 154-160.

152. J. M. Herrmann, *Titania-based true heterogeneous photocatalysis*, Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19, 3655-3665.

153. N. Riaz, M. Hassan, M. Siddique, Q. Mahmood, U. Farooq, R. Sarwar and M. S. Khan, *Photocatalytic degradation and kinetic modeling of azo dye using bimetallic photocatalysts: effect of synthesis and operational parameters*, Environmental Science

and Pollution Research, 2020, 27, 2992-3006.

154. N. Van Hung, B. T. M. Nguyet, N. H. Nghi and D. Q. Khieu, *Photocatalytic degradation of Methylene blue by using ZnO/Longan seed activated carbon under visible-light region*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31, 446-459.

155. D. Tekin, T. Tekin and H. Kiziltas, *Photocatalytic degradation kinetics of Orange G dye over ZnO and Ag/ZnO thin film catalysts*, Scientific Reports, 2019, 9, 17544.

156. M. J. Sampaio, C. G. Silva, A. M. T. Silva and J. L. Faria, *Kinetic modelling for the photocatalytic degradation of phenol by using TiO₂-coated glass raschig rings under simulated solar light*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91, 346-352.

157. H. Malekhosseini, K. Mahanpoor, M. Khosravi and F. Motiee, *Kinetic modeling and photocatalytic reactor designed for removal of Resorcinol in water by nano ZnFe₂O₄/copper slag as catalyst: Using full factorial design of experiment*, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2019, 38, 257-266.

158. A. H. Yuwono, N. Sofyan, I. Kartini, A. Ferdiansyah and T. H. Pujianto, *Nanocrystallinity enhancement of TiO₂ nanotubes by post-hydrothermal treatment*, Advanced Materials Research, 2011, 277, 90-99.

159. K. Fan, W. Jiang, J. Ruiz-Hervias, C. Baudín, W. Feng, H. Zhou, S. Bueno and P. Yao, *Effect of Al₂TiO₅ content and sintering temperature on the microstructure and residual stress of Al₂O₃-Al₂TiO₅ ceramic composites*, Materials, 2021, 14, 7624.

160. S. Guo, S. Wang, N. Wu, J. Liu, Y. Ni and W. Liu, *Facile synthesis of porous Fe₂TiO₅ microparticulates serving as anode material with enhanced electrochemical performances*, RSC Advances, 2015, 5, 103767-103775.

161. S. Rasalingam and R. T. Koodali, *Visible-light driven oxygen evolution over CoTiO₃ perovskites via a modified Pechini method: impact of humidity on their phase composition*, CrystEngComm, 2016, 18, 868-871.

162. C. Liu, T. Yu and X. Tan, *Characterization and photocatalytic activity of mixed nanocrystalline TiO₂ powders prepared by xerogel-hydrothermal method in different acid solutions*, Transactions of Tianjin University, 2016, 22, 473-479.

163. R. López and R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study*, Journal of Sol-

Gel Science Technology, 2012, 61, 1-7.

164. E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita and G. J. Zagury, *Determination of point of zero charge of natural organic materials*, Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25, 7823-7833.

165. W. K. Wang, J. J. Chen, X. Zhang, Y. X. Huang, W. W. Li and H. Q. Yu, *Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature*, Scientific Reports, 2016, 6, 20491.

166. D. H. Wang, L. Jia, X. L. Wu, L. Q. Lu and A. W. Xu, *One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity*, Nanoscale, 2012, 4, 576-584.

167. H. Zhang and H. J. Fiona, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, Journal of Materials Chemistry, 1998, 8, 2073-2076.

168. B. Toubal, R. Bensaha and F. Yakuphanoglu, *The influence of copper-cobalt co-doping on optical and electrical properties of nanostructures TiO₂ thin films prepared by sol-gel*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 82, 478-489.

169. Z. Fan, F. Meng, M. Zhang, Z. Wu, Z. Sun and A. Li, *Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity*, Applied Surface Science, 2016, 360, 298-305.

170. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen and C. Li, *UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk*, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110, 927-935.

171. Y. Absalan, I. G. Bratchikova, N. N. Lobanov and O. V. Kovalchukova, *Novel synthesis method for photo-catalytic system based on some 3d-metal titanates*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28, 18207-18219.

172. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow and C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Research, 2010, 44, 2997-3027.

173. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, 2015, 87, 1051-1069.

174. S. S. Chang, B. Clair, J. Ruelle, J. Beauchêne, F. Di Renzo, F. Quignard, G. J.

Zhao, H. Yamamoto and J. Gril, *Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees*, Journal of Experimental Botany, 2009, 60, 3023-3030.

175. V. Simon, A. Thuret, L. Candy, S. Bassil, S. Duthen, C. Raynaud and A. Masseron, *Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites*, Chemical Engineering Journal, 2015, 280, 748-754.

176. W. Fu, G. Li, Y. Wang, S. Zeng, Z. Yan, J. Wang, S. Xin, L. Zhang, S. Wu and Z. Zhang, *Facile formation of mesoporous structured mixed-phase (anatase/rutile) TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity*, Chemical Communications, 2017, 54, 58-61.

177. J. Hu, S. Zhang, Y. Cao, H. Wang, H. Yu and F. Peng, *Novel highly active anatase/rutile TiO₂ photocatalyst with hydrogenated heterophase interface structures for photoelectrochemical water splitting into hydrogen*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6, 10823-10832.

178. M. Radko, A. Kowalczyk, P. Mikrut, S. Witkowski, W. Mozgawa, W. Macyk and L. Chmielarz, *Catalytic and photocatalytic oxidation of diphenyl sulphide to diphenyl sulfoxide over titanium dioxide doped with vanadium, zinc, and tin*, RSC Advances, 2020, 10, 4023-4031.

179. H. Zhang, S. Lu, W. Xu and F. Yuan, *First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO*, Journal of Applied Physics, 2013, 113, 034903.

180. J. Du, Q. Wu, S. Zhong, X. Gu, J. Liu, H. Guo, W. Zhang, H. Peng and J. Zou, *Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films*, Journal of Rare Earths, 2015, 33, 148-153.

181. M. Jayasankar, S. Ananthakumar, P. Mukundan and K. Warriar, *Low temperature synthesis of aluminium titanate by an aqueous sol-gel route*, Materials Letters, 2007, 61, 790-793.

182. W. H. Jiang, Z. F. Xu, J. M. Liu, Q. X. Zhu and Q. Zhang, *Synthesis of aluminum titanate powder at low temperature via nonhydrolytic sol-gel method by using aluminum powder*, Materials Science Forum, 2013, 745-746, 673-678.

183. M. Khazaei, A. Malekzadeh, F. Amini, Y. Mortazavi and A. Khodadadi, *Effect of citric acid concentration as emulsifier on perovskite phase formation of nano-sized*

SrMnO₃ and SrCoO₃ samples, Crystal Research and Technology, 2010, 45, 1064-1068.

184. A. Sobhani Nasab, S. M. Hosseinpour Mashkani, M. Salavati Niasari and S. Bagheri, *Controlled synthesis of CoTiO₃ nanostructures via two-step sol-gel method in the presence of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid*, Journal of Cluster Science, 2015, 26, 1305-1318.

185. G. C. Vásquez, M. A. Peche Herrero, D. Maestre, B. Alemán, J. Ramírez Castellanos, A. Cremades, J. M. González Calbet and J. Piqueras, *Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO₂ nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2, 10377-10385.

186. H. Lin, A. K. Rumaiz, M. Schulz, D. Wang, R. Rock, C. Huang and S. I. Shah, *Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films*, Materials Science Engineering: B, 2008, 151, 133-139.

187. A. Baruah, V. Chaudhary, R. Malik and V. K. Tomer, *Nanotechnology based solutions for wastewater treatment*, Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment, 2019, 337-368.

188. W. Yanli, G. Wenyuan and L. Xia, *Carboxymethyl Chinese yam starch: synthesis, characterization, and influence of reaction parameters*, Carbohydrate Research, 2009, 344, 1764-1769.

189. D. Afouxenidis, R. Mazzocco, G. Vourlias, P. J. Livesley, A. Krier, W. I. Milne, O. Kolosov and G. Adamopoulos, *ZnO-based thin film transistors employing aluminum titanate gate dielectrics deposited by spray pyrolysis at ambient air*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7, 7334-7341.

190. M. Jamil, Z. S. Khan, A. Ali and N. Iqbal, *Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells*, Journal of Alloys Compounds, 2017, 694, 401-407.

191. C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy and J. Shim, *Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity*, Ceramics International, 2018, 44, 6940-6948.

192. H. Shirayama, Y. Tohezo and S. Taguchi, *Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water*, Water research, 2001, 35, 1941-1950.

193. W. Q. Guo, S. Malus, D. H. Ryan and Z. Altounian, *Crystal structure and cation distributions in the $FeTi_2O_5$ - Fe_2TiO_5 solid solution series*, Journal of Physics: Condensed Matter, 1999, 11, 6337.
194. M. V. Nikolic, Z. Z. Vasiljevic, M. D. Lukovic, V. P. Pavlovic, J. Vujancevic, M. Radovanovic, J. B. Krstic, B. Vlahovic and V. B. Pavlovic, *Humidity sensing properties of nanocrystalline pseudobrookite (Fe_2TiO_5) based thick films*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 277, 654-664.
195. T. Wang, C. Sanchez, J. Groenen and P. Sciau, *Raman spectroscopy analysis of terra sigillata: the yellow pigment of marbled sigillata*, Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47, 1522-1527.
196. M. Enhessari, M. K. Razi, L. Etemad, A. Parviz and M. Sakhaei, *Structural, optical and magnetic properties of the Fe_2TiO_5 nanopowders*, Journal of Experimental Nanoscience, 2014, 9, 167-176.
197. R. Talebi, S. Khademolhoseini and A. Abedini, *Synthesis and characterization of the iron titanate nanoparticles via a green method and its photocatalyst application*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27, 2944-2949.
198. Y. Liu, B. Shen, Z. Yang and P. Zhao, *Pore structure characterization and the controlling factors of the bakken formation*, Energies, 2018, 11, 2879.
199. İ. Tatlıdil, E. Bacaksız, C. K. Buruk, C. Breen and M. Sökmen, *A short literature survey on iron and cobalt ion doped TiO_2 thin films and photocatalytic activity of these films against fungi*, Journal of Alloys and Compounds, 2012, 517, 80-86.
200. H. D. Ngo, T. D. Ngo, A. Tamanai, K. Chen, N. T. Cuong, O. S. Handegard, A. Pucci, N. Umezawa, T. Nabatame and T. Nagao, *Structure and optical properties of sputter deposited pseudobrookite Fe_2TiO_5 thin films*, CrystEngComm, 2019, 21, 34-40.
201. X. M. Gao, M. W. Li, Y. L. Hou and C. Y. Wang, *Characterisation of Fe_2TiO_5 nanocrystallites synthesised via homogeneous precipitation*, Materials Research Innovations, 2015, 19, 1-6.
202. U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, 2003, 48, 53-229.
203. J. Strunk, W. C. Vining and A. T. Bell, *A study of oxygen vacancy formation and annihilation in submonolayer coverages of TiO_2 dispersed on MCM-48*, The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114, 16937-16945.

204. X. Zhang, Y. Zhang, Z. Yu, X. Wei, W. D. Wu, X. Wang and Z. Wu, *Facile synthesis of mesoporous anatase/rutile/hematite triple heterojunctions for superior heterogeneous photo-Fenton catalysis*, Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263, 118335.
205. S. Deng, N. Chen, D. Deng, Y. Li, X. Xing and Y. Wang, *Meso- and macroporous coral-like Co_3O_4 for VOCs gas sensor*, Ceramics International, 2015, 41, 11004-11012.
206. M. A. Ehsan, R. Naeem, H. Khaledi, M. Sohail, A. Hakeem Saeed and M. Mazhar, *Fabrication of $\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2$ composite films from a heterobimetallic single source precursor for electrochemical sensing of dopamine*, Dalton Transactions, 2016, 45, 10222-10232.
207. M. Shilpy, M. A. Ehsan, T. H. Ali, S. B. Abd Hamid and M. E. Ali, *Performance of cobalt titanate towards H_2O_2 based catalytic oxidation of lignin model compound*, RSC Advances, 2015, 5, 79644-79653.
208. G. W. Zhou, D. G. Lee, Y. H. Kim, C. W. Kim and Y. S. Kang, *Preparation and spectroscopic characterization of ilmenite-type CoTiO_3 nanoparticles*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006, 27, 368-372.
209. J. Zou and W. Zheng, *$\text{TiO}_2\text{@CoTiO}_3$ complex green pigments with low cobalt content and tunable color properties*, Ceramics International, 2016, 42, 8198-8205.
210. J. Huang, Y. Jiang, G. Li, C. Xue and W. Guo, *Hetero-structural $\text{NiTiO}_3\text{/TiO}_2$ nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen generation*, Renewable Energy, 2017, 111, 410-415.
211. C. Xing, Y. Liu, Y. Zhang, J. Liu, T. Zhang, P. Tang, J. Arbiol, L. Soler, K. Sivula, N. Guijarro, X. Wang, J. Li, R. Du, Y. Zuo, A. Cabot and J. Llorca, *Porous $\text{NiTiO}_3\text{/TiO}_2$ nanostructures for photocatalytic hydrogen evolution*, Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7, 17053-17059.
212. P. S. Shen, C. M. Tseng, T. C. Kuo, C. K. Shih, M. H. Li and P. Chen, *Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells*, Journal Solar Energy, 2015, 120, 345.
213. D. T. Nguyen, C. A. Ha and T. Nguyen, *Fabrication of $\text{TiO}_2\text{/Al}_2\text{TiO}_5$ nanocomposite photocatalysts*, International Journal of Nanotechnology, 2020, 17, 607-622.

214. E. M. M. Ewais, N. H. A. Besisa and A. Ahmed, *Aluminum titanate based ceramics from aluminum sludge waste*, *Ceramics International*, 2017, 43, 10277-10287.
215. W. Dong, Y. Yao, L. Li, Y. Sun, W. Hua, G. Zhuang, D. Zhao, S. Yan and W. Song, *Three-dimensional interconnected mesoporous anatase TiO₂ exhibiting unique photocatalytic performances*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217, 293-302.
216. S. Petit, S. Melissen, L. Duclaux, M. T. Sougrati, T. Le Bahers, P. Sautet, D. Dambournet, O. Borkiewicz, C. Laberty-Robert and O. Durupthy, *How Should Iron and Titanium Be Combined in Oxides to Improve Photoelectrochemical Properties?*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120,
217. D. Li, H. Song, X. Meng, T. Shen, J. Sun, W. Han and X. Wang, *Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂*, *Nanomaterials*, 2020, 10, 546.
218. M. A. Melo, H. A. Centurion, T. T. A. Lucas, D. N. F. Muche, F. L. Souza and R. V. Gonçalves, *Pseudobrookite Fe₂TiO₅ nanoparticles loaded with earth-abundant nanosized NiO and Co₃O₄ cocatalysts for photocatalytic O₂ evolution via solar water splitting*, *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3, 9303-9317.
219. H. Zhang, J. H. Kim, J. H. Kim and J. S. Lee, *Engineering highly ordered iron titanate nanotube array photoanodes for enhanced solar water splitting activity*, *Advanced Functional Materials*, 2017, 27, 1702428.
220. S. Rtimi, R. Sanjines, J. Kiwi, C. Pulgarin, M. Bensimon, I. Khmel and V. Nadtochenko, *Innovative photocatalyst (FeO_x-TiO₂): transients induced by femtosecond laser pulse leading to bacterial inactivation under visible light*, *RSC Advances*, 2015, 5, 101751-101759.
221. Y. Qu, W. Zhou and H. Fu, *Porous cobalt titanate nanorod: A new candidate for visible light-driven photocatalytic water oxidation*, *ChemCatChem*, 2014, 6, 265-270.
222. S. Dey, R. A. Ricciardo, H. L. Cuthbert and P. M. Woodward, *Metal-to-metal charge transfer in AWO₄ (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure*, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4394-4399.
223. Y. Xu and M. A. A. Schoonen, *The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals*, *Am. Mineral.*, 2000, 85, 543-556.

224. K. Wangkawong, S. Phanichphant, D. Tantraviwat and B. Inceesungvorn, *CoTiO₃/Ag₃VO₄ composite: A study on the role of CoTiO₃ and the active species in the photocatalytic degradation of methylene blue*, J. Colloid Interface Sci., 2015, 454, 210–215.
225. Y. Liu, Y. Ohko, R. Zhang, Y. Yang and Z. Zhang, *Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 184, 386-391.
226. L. Karimi, S. Zohoori and M. E. Yazdanshenas, *Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst*, Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18, 581-588.
227. K. Wangkawong, D. Tantraviwat, S. Phanichphant and B. Inceesungvorn, *Band offsets of novel CoTiO₃/Ag₃VO₄ heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy*, Applied Surface Science, 2015, 324, 705-709.
228. M. Osada, K. Nishio, H. Y. Hwang and Y. Hikita, *Synthesis and electronic properties of Fe₂TiO₅ epitaxial thin films*, APL Materials, 2018, 6, 056101.
229. Q. Liu, J. He, T. Yao, Z. Sun, W. Cheng, S. He, Y. Xie, Y. Peng, H. Cheng and Y. Sun, *Aligned Fe₂TiO₅-containing nanotube arrays with low onset potential for visible-light water oxidation*, Nature communications, 2014, 5, 1-7.
230. J. Deng, X. Lv, J. Liu, H. Zhang, K. Nie, C. Hong, J. Wang, X. Sun, J. Zhong and S. T. Lee, *Thin-layer Fe₂TiO₅ on hematite for efficient solar water oxidation*, ACS nano, 2015, 9, 5348-5356.
231. A. V. Agafonov, D. A. Afanasyev, T. V. Gerasimova, A. S. Krayev, M. A. Kashirin, V. V. Vinogradov, A. V. Vinogradov and V. G. Kessler, *Nanoparticle self-assembly mechanisms in the colloidal synthesis of iron titanate nanocomposite photocatalysts for environmental applications*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4, 2814-2821.
232. M. Strauss, M. Pastorello, F. A. Sigoli, J. M. d. S. e. Silva and I. O. Mazali, *Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂*, Applied Surface Science, 2014, 319, 151-157.
233. H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah and Y. H. Tseng, *Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*, Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68, 1-11.

234. H. Cheng, W. Wang, B. Huang, Z. Wang, J. Zhan, X. Qin, X. Zhang and Y. Dai, *Tailoring AgI nanoparticles for the assembly of AgI/BiOI hierarchical hybrids with size-dependent photocatalytic activities*, Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 7131-7136.
235. Q. Zhang, G. Rao, J. Rogers, C. Zhao, L. Liu and Y. Li, *Novel anti-fouling Fe₂O₃/TiO₂ nanowire membranes for humic acid removal from water*, Chemical Engineering Journal, 2015, 271, 180-187.
236. B. Palanisamy, C. M. Babu, B. Sundaravel, S. Anandan and V. Murugesan, *Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol*, Journal of Hazardous Materials, 2013, 252-253, 233-242.
237. Z. Lou, Y. Li, H. Song, Z. Ye and L. Zhu, *Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity*, RSC advances, 2016, 6, 45343-45348.
238. Y. Q. Cong, Z. Li, Y. Zhang, Q. Wang and Q. Xu, *Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ nanotube arrays for photoelectro-Fenton degradation of phenol*, Chemical Engineering Journal, 2012, 191, 356-363.
239. Q. Wang, Q. Guo, L. Wang and B. Li, *The flux growth of single-crystalline CoTiO₃ polyhedral particles and improved visible-light photocatalytic activity of heterostructured CoTiO₃/g-C₃N₄ composites*, Dalton Transactions, 2016, 45, 17748-17758.
240. P. A. Nguyen, T. Nguyen, C. A. Ha, T. C. Hoang, T. T. V. Nguyen, D. T. Nguyen and C. L. Luu, *Exceptional photodecomposition activity of heterostructure NiTiO₃-TiO₂ catalyst*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2022, 7, 100407.
241. S. Moghiminia, H. Farsi and H. Raissi, *Comparative optical and electrochemical studies of nanostructured NiTiO₃ and NiTiO₃-TiO₂ prepared by a low temperature modified sol-gel route*, Electrochim. Acta, 2014, 132, 512-523.
242. J. Peral and D. F. Ollis, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*, Journal of Catalysis, 1992, 136, 554-565.
243. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Photocatalyzed destruction of water contaminants*, Environmental Science & Technology, 1991, 25, 1522-1529.

244. Lưu Cẩm Lộc, *Động học phản ứng xúc tác, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh*, 2017, Thành phố Hồ Chí Minh.
245. Y. Zhang, Y. Cheng, H. Cai, S. He, Q. Shan, H. Zhao, Y. Chen and B. Wang, *Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions*, *Green Chemistry*, 2017, 19, 5708-5713.
246. R. J. Abraham, J. J. Byrne, L. Griffiths and M. Perez, *¹H chemical shifts in NMR: Part 23, the effect of dimethyl sulphoxide versus chloroform solvent on ¹H chemical shifts*, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2006, 44, 491-509.
247. N. R. Babij, E. O. McCusker, G. T. Whiteker, B. Canturk, N. Choy, L. C. Creemer, C. V. D. Amicis, N. M. Hewlett, P. L. Johnson and J. A. Knobelsdorf, *NMR chemical shifts of trace impurities: Industrially preferred solvents used in process and green chemistry*, *Organic Process Research & Development*, 2016, 20, 661-667.
248. Y. P. Zhu, M. Lian, F. C. Jia, M. C. Liu, J. J. Yuan, Q. H. Gao and A. X. Wu, *I₂ promoted domino oxidative cyclization for one-pot synthesis of 2-acylbenzothiazoles via metal-free sp³ C-H functionalization*, *Chemical Communications*, 2012, 48, 9086-9088.
249. T. Rundlöf, M. Mathiasson, S. Bekiroglu, B. Hakkarainen, T. Bowden and T. Arvidsson, *Survey and qualification of internal standards for quantification by ¹H NMR spectroscopy*, *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis*, 2010, 52, 645-651.
250. M. Trincado, K. Kühlein and H. Grützmacher, *Metal-ligand cooperation in the catalytic dehydrogenative coupling (DHC) of polyalcohols to carboxylic acid derivatives*, *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17, 11905-11913.
251. Z. G. Wang, Y. Jin, X. H. Cao and M. Lu, *Bi-functionalized PEG 1000 ionic liquid [Imim-PEG 1000-TEMPO][CuCl₂⁻]: An efficient and reusable catalytic system for solvent-free aerobic oxidation of alcohols*, *New Journal of Chemistry*, 2014, 38, 4149-4154.
252. D. V. Kurandina, E. V. Eliseenkov, P. V. Ilyin and V. P. Boyarskiy, *Facile and convenient synthesis of aryl hydrazines via copper-catalyzed C-N cross-coupling of aryl halides and hydrazine hydrate*, *Tetrahedron*, 2014, 70, 4043-4048.
253. G. Sun, X. Lv, Y. Zhang, M. Lei and L. Hu, *Palladium-catalyzed formylation of Aryl iodides with HCOOH as CO source*, *Organic letters*, 2017, 19, 4235-4238.
254. X. Liang, H. Li, F. Du, Y. Zhang, J. Dong, X. Bao, Y. Wu and G. Chen, *Copper*

and *l*-(-)-quebrachitol catalyzed hydroxylation and amination of aryl halides under air, *Tetrahedron Letters*, 2020, 61, 152222.

255. Y. M. Cai, Y. T. Xu, X. Zhang, W. X. Gao, X. B. Huang, Y. B. Zhou, M. C. Liu and H. Y. Wu, *Photoinduced hydroxylation of organic halides under mild conditions*, *Organic Letters*, 2019, 21, 8479-8484.

256. M. N. Chong, S. Lei, B. Jin, C. Saint, C. W. J. S. Chow and P. Technology, *Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst*, 2009, 67, 355-363.

257. H. Rezaei-Vahidian, A. R. Zarei and A. R. Soleymani, *Degradation of nitro-aromatic explosives using recyclable magnetic photocatalyst: Catalyst synthesis and process optimization*, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325, 310-318.

258. Z. Hou and T. Yashima, *Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂*, *Applied Catalysis A: General*, 2004, 261, 205-209.

PHỤ LỤC

Phụ lục 3.1. Hoạt tính của các xúc tác tổng hợp ở nồng độ HCl khác nhau.

T0.6, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T0.9, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,651	51,3	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,634	50,0	2,6	0	0,622	49,0	3,9
5	0,391	30,8	39,9	5	0,352	27,7	45,6
10	0,313	24,7	51,9	10	0,259	20,4	60,0
15	0,253	19,9	61,1	15	0,186	14,7	71,3
20	0,209	16,5	67,9	20	0,129	10,2	80,1
25	0,155	12,2	76,2	25	0,089	7,0	86,2
30	0,123	9,7	81,1	30	0,073	5,8	88,7
40	0,079	6,2	87,9	40	0,059	4,7	90,9
50	0,063	5,0	90,3	50	0,054	4,3	91,7
60	0,062	4,9	90,5	60	0,052	4,1	92,0
75	0,058	4,6	91,1	75	0,051	4,0	92,1
90	0,055	4,3	91,6	90	0,050	3,9	92,3
T1.2, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T1.5, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,649	51,2	0	-40	0,652	51,4	0
0	0,624	49,2	3,9	0	0,635	50,1	2,6
5	0,441	34,8	32,0	5	0,485	38,2	25,6
10	0,352	27,7	45,8	10	0,392	30,9	39,9
15	0,290	22,9	55,3	15	0,325	25,6	50,2
20	0,237	18,7	63,5	20	0,272	21,4	58,3
25	0,181	14,3	72,1	25	0,220	17,3	66,3
30	0,150	11,8	76,9	30	0,183	14,4	71,9
40	0,091	7,2	86,0	40	0,109	8,6	83,3
50	0,073	5,8	88,8	50	0,074	5,8	88,7
60	0,063	5,0	90,3	60	0,062	4,9	90,5
75	0,059	4,7	90,9	75	0,062	4,9	90,5
90	0,058	4,6	91,1	90	0,058	4,6	91,1

Phụ lục 3.2. Hoạt tính của các xúc tác tổng hợp ở thể tích TTIP khác nhau.

T2, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T3, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,640	50,4	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,624	49,2	2,5	0	0,622	49,0	3,9
5	0,390	30,7	39,1	5	0,352	27,7	45,6
10	0,307	24,2	52,0	10	0,259	20,4	60,0
15	0,231	18,2	63,9	15	0,186	14,7	71,3
20	0,171	13,5	73,3	20	0,129	10,2	80,1
25	0,127	10,0	80,2	25	0,089	7,0	86,2
30	0,106	8,4	83,4	30	0,073	5,8	88,7
40	0,069	5,4	89,2	40	0,059	4,7	90,9
50	0,063	5,0	90,2	50	0,054	4,3	91,7
60	0,056	4,4	91,3	60	0,052	4,1	92,0
75	0,054	4,3	91,6	75	0,051	4,0	92,1
90	0,048	3,8	92,5	90	0,050	3,9	92,3
T4, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T5, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,644	50,8	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,623	49,1	3,3	0	0,630	49,7	2,6
5	0,463	36,5	28,1	5	0,488	38,5	24,6
10	0,382	30,1	40,7	10	0,406	32,0	37,2
15	0,309	24,4	52,0	15	0,339	26,7	47,6
20	0,239	18,8	62,9	20	0,282	22,2	56,4
25	0,202	15,9	68,6	25	0,235	18,5	63,7
30	0,153	12,1	76,2	30	0,201	15,8	68,9
40	0,099	7,8	84,6	40	0,125	9,9	80,7
50	0,074	5,8	88,5	50	0,088	6,9	86,4
60	0,063	5,0	90,2	60	0,063	5,0	90,3
75	0,060	4,7	90,7	75	0,062	4,9	90,4
90	0,055	4,3	91,1	90	0,058	4,6	91,1

Phụ lục 3.3. Hoạt tính của các xúc tác tổng hợp ở nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

T150, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T160, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,9	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,630	49,7	2,5	0	0,622	49,0	3,9
5	0,376	29,6	41,8	5	0,352	27,7	45,6
10	0,287	22,6	55,6	10	0,259	20,4	60,0
15	0,216	17,0	66,6	15	0,186	14,7	71,3
20	0,162	12,8	74,9	20	0,129	10,2	80,1
25	0,122	9,6	81,1	25	0,089	7,0	86,2
30	0,091	7,2	85,9	30	0,073	5,8	88,7
40	0,069	5,4	89,3	40	0,059	4,7	90,9
50	0,064	5,0	90,1	50	0,054	4,3	91,7
60	0,062	4,9	90,4	60	0,052	4,1	92,0
75	0,062	4,9	90,4	75	0,051	4,0	92,1
90	0,060	4,7	90,7	90	0,050	3,9	92,3

T170, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T180, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,645	50,8	0	-40	0,649	51,2	0
0	0,629	49,6	2,5	0	0,634	50,0	2,3
5	0,408	32,2	36,7	5	0,434	34,2	33,1
10	0,315	24,8	51,2	10	0,365	28,8	43,8
15	0,257	20,3	60,2	15	0,319	25,1	50,8
20	0,213	16,8	67,0	20	0,262	20,7	59,6
25	0,182	14,3	71,8	25	0,234	18,4	63,9
30	0,158	12,5	75,5	30	0,202	15,9	68,9
40	0,106	8,4	83,6	40	0,132	10,4	79,7
50	0,077	6,1	88,1	50	0,088	6,9	86,4
60	0,068	5,4	89,5	60	0,070	5,5	89,2
75	0,066	5,2	89,8	75	0,069	5,4	89,4
90	0,055	4,3	91,1	90	0,058	4,6	91,1

Phụ lục 3.4. Hoạt tính của các xúc tác tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt khác nhau.

T9, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T12, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,651	51,3	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,627	49,4	3,7	0	0,622	49,0	3,9
5	0,389	30,7	40,2	5	0,352	27,7	45,6
10	0,302	23,8	53,6	10	0,259	20,4	60,0
15	0,234	18,4	64,1	15	0,186	14,7	71,3
20	0,176	13,9	73,0	20	0,129	10,2	80,1
25	0,139	11,0	78,6	25	0,089	7,0	86,2
30	0,112	8,8	82,8	30	0,073	5,8	88,7
40	0,081	6,4	87,6	40	0,059	4,7	90,9
50	0,063	5,0	90,3	50	0,054	4,3	91,7
60	0,057	4,5	91,2	60	0,052	4,1	92,0
75	0,055	4,3	91,6	75	0,051	4,0	92,1
90	0,054	4,3	91,7	90	0,050	3,9	92,3
T15, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				T18, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,647	51,0	0	-40	0,653	51,5	0
0	0,621	48,9	4,0	0	0,629	49,6	3,7
5	0,353	27,8	45,4	5	0,378	29,8	42,1
10	0,268	21,1	58,6	10	0,291	22,9	55,4
15	0,192	15,1	70,3	15	0,229	18,1	64,9
20	0,130	10,2	79,9	20	0,161	12,7	75,3
25	0,092	7,3	85,8	25	0,115	9,1	82,4
30	0,079	6,2	87,8	30	0,089	7,0	86,4
40	0,059	4,7	90,9	40	0,064	5,0	90,2
50	0,057	4,5	91,2	50	0,061	4,8	90,7
60	0,055	4,3	91,5	60	0,057	4,5	91,3
75	0,053	4,2	91,8	75	0,052	4,1	92,0
90	0,049	3,9	92,4	90	0,051	4,0	92,2

Phụ lục 3.5. Hoạt tính của xúc tác P25, Ti-a, Ti-w và Ti-b ở pH = 3,0.

P25, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,0				Ti-a, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,641	49,9	0	-40	0,637	49,5	0
0	0,634	49,3	1,1	0	0,614	47,8	3,6
5	0,625	48,6	2,5	5	0,602	46,8	5,5
10	0,607	47,2	5,3	10	0,596	46,4	6,4
15	0,586	45,6	8,6	15	0,592	46,0	7,1
20	0,563	43,8	12,2	20	0,579	45,0	9,1
25	0,555	43,2	13,4	25	0,555	43,2	12,9
30	0,528	41,1	17,6	30	0,533	41,5	16,3
40	0,499	38,8	22,2	40	0,498	38,7	21,8
50	0,472	36,7	26,4	50	0,476	37,0	25,3
60	0,435	33,8	32,1	60	0,438	34,1	31,2
75	0,395	30,7	38,4	75	0,394	30,6	38,1
90	0,292	22,7	54,4	90	0,281	21,9	55,9
Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,0				Ti-b, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,641	49,9	0	-40	0,633	49,2	0
0	0,627	48,8	2,2	0	0,622	48,4	1,7
5	0,613	47,7	4,4	5	0,610	47,4	3,6
10	0,608	47,3	5,1	10	0,602	46,8	4,9
15	0,598	46,5	6,7	15	0,598	46,5	5,5
20	0,587	45,7	8,4	20	0,595	46,3	6,0
25	0,583	45,3	9,0	25	0,586	45,6	7,4
30	0,566	44,0	11,7	30	0,574	44,6	9,3
40	0,541	42,1	15,6	40	0,561	43,6	11,4
50	0,517	40,2	19,3	50	0,541	42,1	14,5
60	0,494	38,4	22,9	60	0,523	40,7	17,4
75	0,468	36,4	27,0	75	0,497	38,7	21,5
90	0,406	31,6	36,7	90	0,462	35,9	27,0

Phụ lục 3.6. Hoạt tính của xúc tác P25, Ti-a, Ti-w và Ti-b ở pH = 3,8.

P25, $C_{cat} = 0,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Ti-a, $C_{cat} = 0,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,644	50,1	0	-40	0,647	51,0	0
0	0,611	47,5	5,1	0	0,622	49,0	3,9
5	0,458	35,6	28,9	5	0,352	27,7	45,6
10	0,405	31,5	37,1	10	0,259	20,4	60,0
15	0,348	27,1	46,0	15	0,186	14,7	71,3
20	0,318	24,7	50,6	20	0,129	10,2	80,1
25	0,278	21,6	56,8	25	0,089	7,0	86,2
30	0,249	19,4	61,3	30	0,073	5,8	88,7
40	0,200	15,6	68,9	40	0,059	4,7	90,9
50	0,156	12,1	75,8	50	0,054	4,3	91,7
60	0,120	9,3	81,4	60	0,052	4,1	92,0
75	0,087	6,8	86,5	75	0,051	4,0	92,1
90	0,073	5,7	88,7	90	0,050	3,9	92,3
Ti-w, $C_{cat} = 0,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Ti-b, $C_{cat} = 0,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,641	49,9	0	-40	0,651	50,6	0
0	0,623	48,5	2,8	0	0,638	49,6	2,0
5	0,521	40,5	18,7	5	0,635	49,4	2,5
10	0,456	35,5	28,9	10	0,622	48,4	4,5
15	0,424	33,0	33,9	15	0,616	47,9	5,4
20	0,397	30,9	38,1	20	0,615	47,8	5,5
25	0,360	28,0	43,8	25	0,587	45,7	9,8
30	0,346	26,9	46,0	30	0,583	45,3	10,4
40	0,304	23,6	52,6	40	0,576	44,8	11,5
50	0,266	20,7	58,5	50	0,571	44,4	12,3
60	0,241	18,7	62,4	60	0,560	43,6	14,0
75	0,203	15,8	68,3	75	0,509	39,6	21,8
90	0,159	12,4	75,2	90	0,480	37,3	26,3

Phụ lục 3.7. Hoạt tính của xúc tác P25, Ti-a, Ti-w và Ti-b ở pH = 5,0.

P25, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 5,0				Ti-a, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 5,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,648	50,4	0	-40	0,642	49,9	0
0	0,623	48,5	3,9	0	0,635	49,4	1,1
5	0,511	39,7	21,1	5	0,387	30,1	39,7
10	0,428	33,3	34,0	10	0,313	24,3	51,2
15	0,364	28,3	43,8	15	0,258	20,1	59,8
20	0,315	24,5	51,4	20	0,213	16,6	66,8
25	0,279	21,7	56,9	25	0,175	13,6	72,7
30	0,248	19,3	61,7	30	0,144	11,2	77,6
40	0,198	15,4	69,4	40	0,101	7,9	84,3
50	0,165	12,8	74,5	50	0,074	5,8	88,5
60	0,141	11,0	78,2	60	0,065	5,1	89,9
75	0,116	9,0	82,1	75	0,062	4,8	90,3
90	0,092	7,2	85,8	90	0,059	4,6	90,8
Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 5,0				Ti-b, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 5,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,645	50,2	0	-40	0,640	49,8	0
0	0,622	48,4	3,6	0	0,636	49,5	0,6
5	0,573	44,6	11,2	5	0,632	49,2	1,3
10	0,541	42,1	16,1	10	0,631	49,1	1,4
15	0,511	39,7	20,8	15	0,631	49,1	1,4
20	0,487	37,9	24,5	20	0,625	48,6	2,3
25	0,471	36,6	27,0	25	0,623	48,5	2,7
30	0,443	34,5	31,3	30	0,603	46,9	5,8
40	0,412	32,0	36,1	40	0,593	46,1	7,3
50	0,382	29,7	40,8	50	0,592	46,0	7,5
60	0,352	27,4	45,4	60	0,586	45,6	8,4
75	0,320	24,9	50,4	75	0,530	41,2	17,2
90	0,303	23,6	53,0	90	0,494	38,4	22,8

Phụ lục 3.8. Hoạt tính của xúc tác P25, Ti-a, Ti-w và Ti-b ở pH = 7,0.

P25, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 7,0				Ti-a, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 7,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,2	0	-40	0,641	49,9	0
0	0,636	49,5	1,5	0	0,633	49,2	1,2
5	0,580	45,1	10,2	5	0,609	47,4	5,0
10	0,544	42,3	15,8	10	0,596	46,4	7,0
15	0,510	39,7	21,1	15	0,573	44,6	10,6
20	0,487	37,9	24,6	20	0,559	43,5	12,8
25	0,456	35,5	29,4	25	0,539	41,9	15,9
30	0,434	33,8	32,8	30	0,522	40,6	18,6
40	0,384	29,9	40,6	40	0,490	38,1	23,6
50	0,358	27,8	44,6	50	0,460	35,8	28,2
60	0,327	25,4	49,4	60	0,429	33,4	33,1
75	0,281	21,9	56,5	75	0,390	30,3	39,2
90	0,240	18,7	62,8	90	0,337	26,2	47,4

Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 7,0				Ti-b, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 7,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,644	50,1	0	-40	0,654	50,9	0
0	0,640	49,8	0,6	0	0,636	49,5	2,8
5	0,626	48,7	2,8	5	0,633	49,2	3,2
10	0,625	48,6	3,0	10	0,626	48,7	4,3
15	0,601	46,7	6,7	15	0,624	48,5	4,6
20	0,597	46,4	7,3	20	0,618	48,1	5,5
25	0,594	46,2	7,8	25	0,614	47,8	6,1
30	0,581	45,2	9,8	30	0,606	47,1	7,3
40	0,556	43,2	13,7	40	0,596	46,4	8,9
50	0,544	42,3	15,5	50	0,596	46,4	8,9
60	0,524	40,8	18,6	60	0,589	45,8	9,9
75	0,500	38,9	22,4	75	0,583	45,3	10,9
90	0,457	35,5	29,0	90	0,546	42,5	16,5

Phụ lục 3.9. Hoạt tính của xúc tác P25, Ti-a, Ti-w và Ti-b ở pH = 9,0.

P25, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 9,0				Ti-a, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 9,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,2	0	-40	0,644	50,1	0
0	0,628	48,8	2,8	0	0,637	49,5	1,1
5	0,572	44,5	11,5	5	0,634	49,3	1,6
10	0,538	41,8	16,7	10	0,621	48,3	3,6
15	0,510	39,7	21,1	15	0,614	47,8	4,7
20	0,477	37,1	26,2	20	0,605	47,1	6,1
25	0,455	35,4	29,6	25	0,581	45,2	9,8
30	0,432	33,6	33,1	30	0,552	42,9	14,3
40	0,373	29,0	42,3	40	0,533	41,5	17,2
50	0,347	27,0	46,3	50	0,509	39,6	21,0
60	0,319	24,8	50,6	60	0,487	37,9	24,4
75	0,275	21,4	57,4	75	0,439	34,1	31,8
90	0,227	17,7	64,9	90	0,388	30,2	39,8
Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 9,0				Ti-b, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 9,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,642	49,9	0	-40	0,644	50,1	0
0	0,632	49,2	1,6	0	0,636	49,5	1,2
5	0,627	48,8	2,3	5	0,633	49,2	1,7
10	0,619	48,1	3,6	10	0,628	48,8	2,5
15	0,615	47,8	4,2	15	0,628	48,8	2,5
20	0,601	46,7	6,4	20	0,622	48,4	3,4
25	0,592	46,0	7,8	25	0,616	47,9	4,3
30	0,582	45,3	9,3	30	0,612	47,6	5,0
40	0,564	43,9	12,1	40	0,605	47,1	6,1
50	0,552	42,9	14,0	50	0,599	46,6	7,0
60	0,537	41,8	16,4	60	0,592	46,0	8,1
75	0,507	39,4	21,0	75	0,576	44,8	10,6
90	0,452	35,2	29,6	90	0,534	41,5	17,1

Phụ lục 3.10. Hoạt tính của xúc tác ATO ở hàm lượng xúc tác khác nhau.

ATO, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				ATO, $C_{\text{cat}} = 0,50 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,637	49,5	0	-40	0,648	50,4	0
0	0,610	47,4	4,2	0	0,623	48,5	3,9
30	0,586	45,6	8,0	30	0,559	43,5	13,7
60	0,540	42,0	15,2	60	0,527	41,0	18,7
90	0,533	41,5	16,3	90	0,456	35,5	29,6
120	0,492	38,3	22,8	120	0,407	31,7	37,2
150	0,470	36,6	26,2	150	0,363	28,2	44,0
180	0,432	33,6	32,2	180	0,350	27,2	46,0
210	0,405	31,5	36,4	210	0,291	22,6	55,1
240	0,386	30,0	39,4	240	0,271	21,1	58,2
270	0,376	29,2	41,0	270	0,237	18,4	63,4
315	0,350	27,2	45,1	315	0,198	15,4	69,4
360	0,339	26,4	46,8	360	0,188	14,6	71,0
ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				ATO, $C_{\text{cat}} = 1,00 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,640	49,8	0	-40	0,642	49,9	0
0	0,619	48,1	3,3	0	0,612	47,6	4,7
30	0,510	39,7	20,3	30	0,534	41,5	16,8
60	0,421	32,7	34,2	60	0,446	34,7	30,5
90	0,357	27,8	44,2	90	0,354	27,5	44,9
120	0,302	23,5	52,8	120	0,296	23,0	53,9
150	0,250	19,4	60,9	150	0,235	18,3	63,4
180	0,206	16,0	67,8	180	0,216	16,8	66,4
210	0,165	12,8	74,2	210	0,164	12,8	74,5
240	0,139	10,8	78,3	240	0,146	11,4	77,3
270	0,112	8,7	82,5	270	0,122	9,5	81,0
315	0,083	6,5	87,0	315	0,087	6,8	86,4
360	0,071	5,5	88,9	360	0,085	6,6	86,8

Phụ lục 3.11. Hoạt tính của xúc tác ATO ở lưu lượng không khí khác nhau.

ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,1 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,655	50,9	0	-40	0,651	50,6	0
0	0,626	48,6	4,4	0	0,629	48,9	3,4
30	0,604	46,9	7,8	30	0,523	40,7	19,7
60	0,512	39,8	21,8	60	0,448	34,8	31,2
90	0,429	33,3	34,5	90	0,385	29,9	40,9
120	0,379	29,4	42,1	120	0,327	25,4	49,8
150	0,325	25,3	50,4	150	0,268	20,8	58,8
180	0,279	21,7	57,4	180	0,226	17,6	65,3
210	0,236	18,3	64,0	210	0,187	14,5	71,3
240	0,207	16,1	68,4	240	0,161	12,5	75,3
270	0,182	14,1	72,2	270	0,137	10,7	79,0
315	0,148	11,5	77,4	315	0,117	9,1	82,0
360	0,122	9,5	81,4	360	0,108	8,4	83,4
ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,5 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,640	49,8	0	-40	0,641	49,9	0
0	0,619	48,1	3,3	0	0,618	48,1	3,6
30	0,510	39,7	20,3	30	0,504	39,2	21,4
60	0,421	32,7	34,2	60	0,432	33,6	32,6
90	0,357	27,8	44,2	90	0,370	28,8	42,3
120	0,302	23,5	52,8	120	0,318	24,7	50,4
150	0,250	19,4	60,9	150	0,267	20,8	58,3
180	0,206	16,0	67,8	180	0,228	17,7	64,4
210	0,165	12,8	74,2	210	0,186	14,5	71,0
240	0,139	10,8	78,3	240	0,155	12,1	75,8
270	0,112	8,7	82,5	270	0,131	10,2	79,6
315	0,083	6,5	87,0	315	0,107	8,3	83,3
360	0,071	5,5	88,9	360	0,083	6,5	87,1

Phụ lục 3.12. Hoạt tính của xúc tác ATO ở pH khác nhau.

ATO, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,0				ATO, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,647	50,3	0	-40	0,640	49,8	0
0	0,634	49,3	2,0	0	0,619	48,1	3,3
30	0,623	48,5	3,7	30	0,510	39,7	20,3
60	0,602	46,8	7,0	60	0,421	32,7	34,2
90	0,586	45,6	9,4	90	0,357	27,8	44,2
120	0,561	43,7	13,3	120	0,302	23,5	52,8
150	0,548	42,6	15,3	150	0,250	19,4	60,9
180	0,535	41,6	17,3	180	0,206	16,0	67,8
210	0,515	40,1	20,4	210	0,165	12,8	74,2
240	0,500	38,9	22,7	240	0,139	10,8	78,3
270	0,474	36,9	26,7	270	0,112	8,7	82,5
315	0,447	34,8	30,9	315	0,083	6,5	87,0
360	0,400	31,1	38,2	360	0,071	5,5	88,9
ATO, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 5,0				ATO, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 7,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,2	0	-40	0,648	50,4	0
0	0,638	49,6	1,2	0	0,638	49,6	1,5
30	0,544	42,3	15,8	30	0,618	48,1	4,6
60	0,501	39,0	22,4	60	0,604	47,0	6,8
90	0,468	36,4	27,6	90	0,593	46,1	8,5
120	0,424	33,0	34,4	120	0,569	44,3	12,2
150	0,402	31,3	37,8	150	0,556	43,2	14,2
180	0,358	27,8	44,6	180	0,543	42,2	16,2
210	0,340	26,4	47,4	210	0,524	40,8	19,1
240	0,324	25,2	49,8	240	0,511	39,7	21,1
270	0,296	23,0	54,2	270	0,508	39,5	21,6
315	0,233	18,1	63,9	315	0,490	38,1	24,4
360	0,176	13,7	72,8	360	0,489	38,0	24,5

ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 9,0$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,644	50,1	0
0	0,639	49,7	0,8
30	0,627	48,8	2,6
60	0,618	48,1	4,0
90	0,606	47,1	5,9
120	0,597	46,4	7,3
150	0,592	46,0	8,1
180	0,588	45,7	8,7
210	0,582	45,3	9,6
240	0,574	44,6	10,9
270	0,567	44,1	12,0
315	0,557	43,3	13,5
360	0,518	40,3	19,6

Phụ lục 3.13. Hoạt tính của xúc tác ATO và Ti-s.

ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Ti-s, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,640	49,8	0	-40	0,643	50,7	0
0	0,619	48,1	3,3	0	0,623	49,1	3,1
30	0,510	39,7	20,3	30	0,535	42,2	16,8
60	0,421	32,7	34,2	60	0,492	38,8	23,5
90	0,357	27,8	44,2	90	0,473	37,3	26,4
120	0,302	23,5	52,8	120	0,437	34,4	32,0
150	0,250	19,4	60,9	150	0,393	31,0	38,9
180	0,206	16,0	67,8	180	0,373	29,4	42,0
210	0,165	12,8	74,2	210	0,344	27,1	46,5
240	0,139	10,8	78,3	240	0,325	25,6	49,5
270	0,112	8,7	82,5	270	0,311	24,5	51,6
315	0,083	6,5	87,0	315	0,270	21,3	58,0
360	0,071	5,5	88,9	360	0,220	17,3	65,8

Phụ lục 3.14. Độ bền của xúc tác ATO.

Lần 1, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 2, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,649	50,5	0	-40	0,647	50,3	0
0	0,632	49,2	2,6	0	0,629	48,9	2,8
30	0,520	40,4	19,9	30	0,549	42,7	15,1
60	0,434	33,8	33,1	60	0,477	37,1	26,3
90	0,403	31,3	37,9	90	0,401	31,2	38,0
120	0,337	26,2	48,1	120	0,369	28,7	43,0
150	0,293	22,8	54,9	150	0,277	21,5	57,2
180	0,246	19,1	62,1	180	0,265	20,6	59,0
210	0,217	16,9	66,6	210	0,209	16,3	67,7
240	0,179	13,9	72,4	240	0,179	13,9	72,3
270	0,158	12,3	75,7	270	0,148	11,5	77,1
315	0,132	10,3	79,7	315	0,135	10,5	79,1
360	0,102	7,9	84,3	360	0,109	8,5	83,2
Lần 3, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 4, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,648	50,4	0	-40	0,645	50,2	0
0	0,628	48,8	3,1	0	0,624	48,5	3,3
30	0,517	40,2	20,2	30	0,467	36,3	27,6
60	0,480	37,3	25,9	60	0,431	33,5	33,2
90	0,410	31,9	36,7	90	0,353	27,5	45,3
120	0,357	27,8	44,9	120	0,320	24,9	50,4
150	0,309	24,0	52,3	150	0,272	21,2	57,8
180	0,282	21,9	56,5	180	0,244	19,0	62,2
210	0,238	18,5	63,3	210	0,215	16,7	66,7
240	0,207	16,1	68,1	240	0,180	14,0	72,1
270	0,153	11,9	76,4	270	0,162	12,6	74,9
315	0,141	11,0	78,2	315	0,131	10,2	79,7
360	0,122	9,5	81,2	360	0,125	9,7	80,6

Lần 5, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 6, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,654	50,9	0	-40	0,645	50,2	0
0	0,630	49,0	3,7	0	0,624	48,5	3,3
30	0,563	43,8	13,9	30	0,553	43,0	14,3
60	0,516	40,1	21,1	60	0,499	38,8	22,6
90	0,440	34,2	32,7	90	0,455	35,4	29,5
120	0,396	30,8	39,4	120	0,408	31,7	36,7
150	0,339	26,4	48,2	150	0,347	27,0	46,2
180	0,295	22,9	54,9	180	0,333	25,9	48,4
210	0,262	20,4	59,9	210	0,289	22,5	55,2
240	0,233	18,1	64,4	240	0,240	18,7	62,8
270	0,204	15,9	68,8	270	0,222	17,3	65,6
315	0,170	13,2	74,0	315	0,180	14,0	72,1
360	0,138	10,7	78,9	360	0,148	11,5	77,1
Lần 7, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 8, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,655	50,9	0	-40	0,650	50,6	0
0	0,636	49,5	2,9	0	0,631	49,1	2,9
30	0,561	43,6	14,4	30	0,577	44,9	11,2
60	0,525	40,8	19,8	60	0,536	41,7	17,5
90	0,458	35,6	30,1	90	0,468	36,4	28,0
120	0,418	32,5	36,2	120	0,436	33,9	32,9
150	0,373	29,0	43,1	150	0,376	29,2	42,2
180	0,338	26,3	48,4	180	0,355	27,6	45,4
210	0,309	24,0	52,8	210	0,306	23,8	52,9
240	0,273	21,2	58,3	240	0,286	22,2	56,0
270	0,238	18,5	63,7	270	0,250	19,4	61,5
315	0,216	16,8	67,0	315	0,221	17,2	66,0
360	0,180	14,0	72,5	360	0,187	14,5	71,2

Lần 9, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 10, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,645	50,2	0	-40	0,646	50,2	0
0	0,624	48,5	3,3	0	0,626	48,7	3,1
30	0,552	42,9	14,4	30	0,559	43,5	13,5
60	0,512	39,8	20,6	60	0,510	39,7	21,1
90	0,467	36,3	27,6	90	0,449	34,9	30,5
120	0,430	33,4	33,3	120	0,430	33,4	33,4
150	0,393	30,6	39,1	150	0,382	29,7	40,9
180	0,359	27,9	44,3	180	0,352	27,4	45,5
210	0,305	23,7	52,7	210	0,318	24,7	50,8
240	0,288	22,4	55,3	240	0,286	22,2	55,7
270	0,245	19,1	62,0	270	0,270	21,0	58,2
315	0,223	17,3	65,4	315	0,234	18,2	63,8
360	0,201	15,6	68,8	360	0,208	16,2	67,8

Phụ lục 3.15. Hoạt tính của xúc tác FTO ở nhiệt độ nung khác nhau.

F600, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				F650, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,64	49,6	0	-40	0,637	49,4	0
0	0,635	49,3	0,8	0	0,623	48,3	2,2
30	0,633	49,1	1,1	30	0,618	47,9	3,0
60	0,631	48,9	1,4	60	0,611	47,4	4,1
90	0,623	48,3	2,7	90	0,6	46,5	5,8
120	0,621	48,2	3,0	120	0,595	46,1	6,6
150	0,616	47,8	3,8	150	0,592	45,9	7,1
180	0,614	47,6	4,1	180	0,591	45,8	7,2
210	0,609	47,2	4,8	210	0,581	45,1	8,8
240	0,602	46,7	5,9	240	0,569	44,1	10,7
270	0,595	46,1	7,0	270	0,564	43,7	11,5
315	0,588	45,6	8,1	315	0,536	41,6	15,9
360	0,585	45,4	8,6	360	0,519	40,3	18,5

F700, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				F750, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,659	51,1	0	-40	0,642	49,8	0
0	0,644	49,9	2,3	0	0,641	49,7	0,2
30	0,637	49,4	3,3	30	0,64	49,6	0,3
60	0,626	48,6	5,0	60	0,636	49,3	0,9
90	0,603	46,8	8,5	90	0,628	48,7	2,2
120	0,599	46,5	9,1	120	0,626	48,6	2,5
150	0,59	45,8	10,5	150	0,621	48,2	3,3
180	0,577	44,8	12,4	180	0,619	48,0	3,6
210	0,566	43,9	14,1	210	0,616	47,8	4,0
240	0,556	43,1	15,6	240	0,606	47,0	5,6
270	0,532	41,3	19,3	270	0,599	46,5	6,7
315	0,505	39,2	23,4	315	0,594	46,1	7,5
360	0,501	38,9	24,0	360	0,594	46,1	7,5

Phụ lục 3.16. Hoạt tính của xúc tác FTO ở thời gian nung khác nhau.

F1, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				F2, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,1	0	-40	0,659	51,1	0
0	0,631	48,9	2,3	0	0,644	49,9	2,3
30	0,625	48,5	3,3	30	0,637	49,4	3,3
60	0,623	48,3	3,6	60	0,626	48,6	5,0
90	0,614	47,6	5,0	90	0,603	46,8	8,5
120	0,601	46,6	7,0	120	0,599	46,5	9,1
150	0,589	45,7	8,8	150	0,59	45,8	10,5
180	0,589	45,7	8,8	180	0,577	44,8	12,4
210	0,576	44,7	10,8	210	0,566	43,9	14,1
240	0,565	43,8	12,5	240	0,556	43,1	15,6
270	0,564	43,7	12,7	270	0,532	41,3	19,3
315	0,547	42,4	15,3	315	0,505	39,2	23,4
360	0,542	42,0	16,1	360	0,501	38,9	24,0

F3, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,629	48,8	0
0	0,613	47,5	2,5
30	0,608	47,2	3,3
60	0,602	46,7	4,3
90	0,582	45,1	7,5
120	0,577	44,8	8,3
150	0,566	43,9	10,0
180	0,559	43,4	11,1
210	0,549	42,6	12,7
240	0,538	41,7	14,5
270	0,519	40,3	17,5
315	0,508	39,4	19,2
360	0,503	39,0	20,0

Phụ lục 3.17. Hoạt tính của xúc tác CTO.

$C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,639	49,7	0
0	0,631	49,1	1,2
30	0,624	48,6	2,3
60	0,611	47,5	4,4
90	0,610	47,4	4,6
120	0,605	47,1	5,3
150	0,603	46,9	5,6
180	0,602	46,8	5,8
210	0,602	46,8	5,8
240	0,576	44,8	9,9
270	0,559	43,5	12,5
315	0,557	43,3	12,9
360	0,513	39,9	19,7

Phụ lục 3.18. Hoạt tính của xúc tác ATO/Ti khác nhau.

Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				25ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,638	49,6	0	-40	0,628	48,8	0
0	0,618	48,1	3,1	0	0,611	47,5	2,7
5	0,473	36,8	25,9	5	0,499	38,8	20,5
10	0,439	34,1	31,2	10	0,426	33,1	32,2
15	0,401	31,2	37,1	15	0,390	30,3	37,9
20	0,370	28,8	42,0	20	0,360	28,0	42,7
25	0,331	25,7	48,1	25	0,336	26,1	46,5
30	0,317	24,7	50,3	30	0,308	24,0	51,0
40	0,271	21,1	57,5	40	0,256	19,9	59,2
50	0,247	19,2	61,3	50	0,231	18,0	63,2
60	0,210	16,3	67,1	60	0,208	16,2	66,9
75	0,179	13,9	71,9	75	0,176	13,7	72,0
90	0,161	12,5	74,8	90	0,153	11,9	75,6
33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				50ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,652	50,7	0	-40	0,614	47,8	0
0	0,628	48,8	3,7	0	0,595	46,3	3,1
5	0,473	36,8	27,5	5	0,463	36,0	24,6
10	0,419	32,6	35,7	10	0,426	33,1	30,6
15	0,367	28,5	43,7	15	0,399	31,0	35,0
20	0,338	26,3	48,2	20	0,365	28,4	40,6
25	0,314	24,4	51,8	25	0,334	26,0	45,6
30	0,297	23,1	54,4	30	0,314	24,4	48,9
40	0,253	19,7	61,2	40	0,281	21,9	54,2
50	0,221	17,2	66,1	50	0,243	18,9	60,4
60	0,195	15,2	70,1	60	0,208	16,2	66,1
75	0,171	13,3	73,8	75	0,178	13,8	71,0
90	0,147	11,4	77,5	90	0,153	11,9	75,1
67ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} =$							

3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,615	47,8	0
0	0,592	46,0	3,7
5	0,483	37,6	21,5
10	0,439	34,1	28,6
15	0,416	32,4	32,4
20	0,386	30,0	37,2
25	0,363	28,2	41,0
30	0,349	27,1	43,3
40	0,327	25,4	46,8
50	0,298	23,2	51,5
60	0,276	21,5	55,1
75	0,241	18,7	60,8
90	0,203	15,8	67,0

Phụ lục 3.19. Hoạt tính của xúc tác FTO/Ti khác nhau.

Ti-w, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				10FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,638	49,6	0	-40	0,635	49,4	0
0	0,618	48,1	3,1	0	0,612	47,6	3,6
5	0,473	36,8	25,9	5	0,453	35,2	28,7
10	0,439	34,1	31,2	10	0,405	31,5	36,2
15	0,401	31,2	37,1	15	0,372	28,9	41,4
20	0,370	28,8	42,0	20	0,319	24,8	49,8
25	0,331	25,7	48,1	25	0,295	22,9	53,5
30	0,317	24,7	50,3	30	0,263	20,5	58,6
40	0,271	21,1	57,5	40	0,226	17,6	64,4
50	0,247	19,2	61,3	50	0,183	14,2	71,2
60	0,210	16,3	67,1	60	0,150	11,7	76,4
75	0,179	13,9	71,9	75	0,110	8,6	82,7
90	0,161	12,5	74,8	90	0,070	5,4	89,0
20FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				30FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			

t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,642	49,9	0	-40	0,641	49,9	0
0	0,621	48,3	3,3	0	0,618	48,1	3,6
5	0,495	38,5	22,9	5	0,547	42,5	14,7
10	0,432	33,6	32,7	10	0,500	38,9	22,0
15	0,387	30,1	39,7	15	0,459	35,7	28,4
20	0,358	27,8	44,2	20	0,432	33,6	32,6
25	0,332	25,8	48,3	25	0,416	32,4	35,1
30	0,306	23,8	52,3	30	0,384	29,9	40,1
40	0,263	20,5	59,0	40	0,334	26,0	47,9
50	0,218	17,0	66,0	50	0,302	23,5	52,9
60	0,193	15,0	69,9	60	0,271	21,1	57,7
75	0,157	12,2	75,5	75	0,228	17,7	64,4
90	0,132	10,3	79,4	90	0,193	15,0	69,9

Phụ lục 3.20. Hoạt tính của các xúc tác CTO/Ti khác nhau.

Ti-w, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				2CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,638	49,6	0	-40	0,629	48,9	0
0	0,618	48,1	3,1	0	0,619	48,1	1,6
5	0,473	36,8	25,9	5	0,476	37,0	24,3
10	0,439	34,1	31,2	10	0,416	32,4	33,9
15	0,401	31,2	37,1	15	0,369	28,7	41,3
20	0,370	28,8	42,0	20	0,339	26,4	46,1
25	0,331	25,7	48,1	25	0,317	24,7	49,6
30	0,317	24,7	50,3	30	0,293	22,8	53,4
40	0,271	21,1	57,5	40	0,256	19,9	59,3
50	0,247	19,2	61,3	50	0,219	17,0	65,2
60	0,210	16,3	67,1	60	0,190	14,8	69,8
75	0,179	13,9	71,9	75	0,155	12,1	75,4
90	0,161	12,5	74,8	90	0,128	10,0	79,7
5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				7CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			

t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,639	49,7	0	-40	0,639	49,6	0
0	0,625	48,6	2,2	0	0,620	48,1	3,0
5	0,465	36,2	27,2	5	0,512	39,7	19,9
10	0,408	31,7	36,2	10	0,469	36,4	26,6
15	0,372	28,9	41,8	15	0,461	35,8	27,9
20	0,329	25,6	48,5	20	0,414	32,1	35,2
25	0,306	23,8	52,1	25	0,401	31,1	37,2
30	0,283	22,0	55,7	30	0,363	28,2	43,2
40	0,240	18,7	62,4	40	0,328	25,4	48,7
50	0,207	16,1	67,6	50	0,287	22,3	55,1
60	0,176	13,7	72,5	60	0,269	20,9	57,9
75	0,141	11,0	77,9	75	0,232	18,0	63,7
90	0,122	9,5	80,9	90	0,214	16,6	66,5

Phụ lục 3.21. Hoạt tính của các xúc tác MTO/Ti ở hàm lượng xúc tác khác nhau.

33ATO/Ti, $C_{cat} = 0,50$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				33ATO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,627	48,8	0	-40	0,652	50,7	0
0	0,614	47,8	2,1	0	0,631	49,1	3,2
5	0,488	38,0	22,2	5	0,473	36,8	27,5
10	0,455	35,4	27,4	10	0,419	32,6	35,7
15	0,426	33,1	32,1	15	0,367	28,5	43,7
20	0,394	30,6	37,2	20	0,338	26,3	48,2
25	0,379	29,5	39,6	25	0,314	24,4	51,8
30	0,354	27,5	43,5	30	0,297	23,1	54,4
40	0,321	25,0	48,8	40	0,253	19,7	61,2
50	0,297	23,1	52,6	50	0,221	17,2	66,1
60	0,277	21,5	55,8	60	0,195	15,2	70,1
75	0,246	19,1	60,8	75	0,171	13,3	73,8
90	0,216	16,8	65,6	90	0,147	11,4	77,5
33ATO/Ti, $C_{cat} = 1,00$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				33ATO/Ti, $C_{cat} = 1,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			

t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,626	48,7	0	-40	0,654	50,9	0
0	0,607	47,2	3,0	0	0,634	49,3	3,1
5	0,477	37,1	23,8	5	0,512	39,8	21,7
10	0,401	31,2	35,9	10	0,447	34,8	31,7
15	0,351	27,3	43,9	15	0,393	30,6	39,9
20	0,315	24,5	49,7	20	0,359	27,9	45,1
25	0,288	22,4	54,0	25	0,329	25,6	49,7
30	0,273	21,2	56,4	30	0,308	24,0	52,9
40	0,234	18,2	62,6	40	0,269	20,9	58,9
50	0,204	15,9	67,4	50	0,239	18,6	63,5
60	0,176	13,7	71,9	60	0,212	16,5	67,6
75	0,149	11,6	76,2	75	0,187	14,5	71,4
90	0,131	10,2	79,1	90	0,168	13,1	74,3
10FTO/Ti, C _{cat} = 0,50 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 3,8				10FTO/Ti, C _{cat} = 0,75 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,654	50,9	0	-40	0,635	49,4	0
0	0,635	49,4	2,9	0	0,612	47,6	3,6
5	0,489	38,0	25,2	5	0,453	35,2	28,7
10	0,450	35,0	31,2	10	0,405	31,5	36,2
15	0,408	31,7	37,6	15	0,372	28,9	41,4
20	0,390	30,3	40,4	20	0,319	24,8	49,8
25	0,360	28,0	45,0	25	0,295	22,9	53,5
30	0,331	25,7	49,4	30	0,263	20,5	58,6
40	0,300	23,3	54,1	40	0,226	17,6	64,4
50	0,262	20,4	59,9	50	0,183	14,2	71,2
60	0,226	17,6	65,4	60	0,150	11,7	76,4
75	0,186	14,5	71,6	75	0,110	8,6	82,7
90	0,148	11,5	77,4	90	0,070	5,4	89,0
10FTO/Ti, C _{cat} = 1,00 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 3,8				10FTO/Ti, C _{cat} = 1,25 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %

-40	0,660	51,3	0	-40	0,643	50,0	0
0	0,646	50,2	2,1	0	0,616	47,9	4,2
5	0,475	36,9	28,0	5	0,488	38,0	24,1
10	0,402	31,3	39,1	10	0,442	34,4	31,3
15	0,353	27,5	46,5	15	0,401	31,2	37,6
20	0,321	25,0	51,4	20	0,369	28,7	42,6
25	0,295	22,9	55,3	25	0,332	25,8	48,4
30	0,255	19,8	61,4	30	0,301	23,4	53,2
40	0,219	17,0	66,8	40	0,256	19,9	60,2
50	0,181	14,1	72,6	50	0,226	17,6	64,9
60	0,158	12,3	76,1	60	0,186	14,5	71,1
75	0,118	9,2	82,1	75	0,139	10,8	78,4
90	0,072	5,6	89,1	90	0,095	7,4	85,2
5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,50$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,621	48,3	0	-40	0,639	49,7	0
0	0,609	47,4	1,9	0	0,625	48,6	2,2
5	0,500	38,9	19,5	5	0,465	36,2	27,2
10	0,427	33,2	31,2	10	0,408	31,7	36,2
15	0,408	31,7	34,3	15	0,372	28,9	41,8
20	0,371	28,9	40,3	20	0,329	25,6	48,5
25	0,361	28,1	41,9	25	0,306	23,8	52,1
30	0,333	25,9	46,4	30	0,283	22,0	55,7
40	0,297	23,1	52,2	40	0,240	18,7	62,4
50	0,264	20,5	57,5	50	0,207	16,1	67,6
60	0,230	17,9	63,0	60	0,176	13,7	72,5
75	0,202	15,7	67,5	75	0,141	11,0	77,9
90	0,160	12,4	74,2	90	0,122	9,5	80,9
5CTO/Ti, $C_{cat} = 1,00$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				5CTO/Ti, $C_{cat} = 1,25$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,626	48,7	0	-40	0,626	48,7	0

0	0,610	47,4	2,6	0	0,610	47,4	2,6
5	0,479	37,3	23,5	5	0,481	37,4	23,2
10	0,419	32,6	33,1	10	0,433	33,7	30,8
15	0,374	29,1	40,3	15	0,401	31,2	35,9
20	0,342	26,6	45,4	20	0,351	27,3	43,9
25	0,316	24,6	49,5	25	0,327	25,4	47,8
30	0,291	22,6	53,5	30	0,304	23,6	51,4
40	0,245	19,1	60,9	40	0,268	20,8	57,2
50	0,227	17,7	63,7	50	0,231	18,0	63,1
60	0,196	15,2	68,7	60	0,198	15,4	68,4
75	0,167	13,0	73,3	75	0,175	13,6	72,0
90	0,132	10,3	78,9	90	0,144	11,2	77,0

Phụ lục 3.22. Hoạt tính của các xúc tác MTO/Ti ở lưu lượng không khí khác nhau.

33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0 \text{ L/min}$, pH = 3,8				33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,1 \text{ L/min}$, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,642	49,9	0	-40	0,622	48,4	0
0	0,621	48,3	3,3	0	0,607	47,2	2,4
5	0,545	42,4	15,1	5	0,522	40,6	16,1
10	0,498	38,7	22,4	10	0,461	35,9	25,9
15	0,451	35,1	29,8	15	0,423	32,9	32,0
20	0,418	32,5	34,9	20	0,386	30,0	37,9
25	0,374	29,1	41,7	25	0,349	27,1	43,9
30	0,341	26,5	46,9	30	0,316	24,6	49,2
40	0,304	23,6	52,6	40	0,285	22,2	54,2
50	0,268	20,8	58,3	50	0,249	19,4	60,0
60	0,244	19,0	62,0	60	0,217	16,9	65,1
75	0,224	17,4	65,1	75	0,194	15,1	68,8
90	0,201	15,6	68,7	90	0,167	13,0	73,2
33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,8				33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,5 \text{ L/min}$, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,652	50,7	0	-40	0,656	51,0	0

0	0,631	49,1	3,2	0	0,642	49,9	2,1
5	0,473	36,8	27,5	5	0,497	38,7	24,2
10	0,419	32,6	35,7	10	0,447	34,8	31,9
15	0,367	28,5	43,7	15	0,412	32,0	37,2
20	0,338	26,3	48,2	20	0,365	28,4	44,4
25	0,314	24,4	51,8	25	0,347	27,0	47,1
30	0,297	23,1	54,4	30	0,312	24,3	52,4
40	0,253	19,7	61,2	40	0,278	21,6	57,6
50	0,221	17,2	66,1	50	0,242	18,8	63,1
60	0,195	15,2	70,1	60	0,214	16,6	67,4
75	0,171	13,3	73,8	75	0,188	14,6	71,3
90	0,147	11,4	77,5	90	0,161	12,5	75,5
10FTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0$ L/min, pH = 3,8				10FTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,1$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,659	51,3	0	-40	0,649	50,5	0
0	0,647	50,3	1,8	0	0,636	49,3	2,3
5	0,497	38,7	24,6	5	0,485	37,6	25,5
10	0,442	34,4	32,9	10	0,445	34,5	31,6
15	0,394	30,6	40,2	15	0,397	30,8	39,0
20	0,363	28,2	44,9	20	0,358	27,8	45,0
25	0,346	26,9	47,5	25	0,323	25,1	50,4
30	0,319	24,8	51,6	30	0,299	23,2	54,1
40	0,292	22,7	55,7	40	0,271	21,0	58,4
50	0,256	19,9	61,2	50	0,243	18,8	62,7
60	0,224	17,4	66,0	60	0,209	16,2	67,9
75	0,209	16,3	68,3	75	0,196	15,2	69,9
90	0,194	15,1	70,6	90	0,175	13,6	73,1
10FTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				10FTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,5$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,660	51,3	0	-40	0,647	50,3	0
0	0,646	50,2	2,1	0	0,634	49,3	2,0

5	0,475	36,9	28,0	5	0,509	39,6	21,3
10	0,402	31,3	39,1	10	0,443	34,5	31,5
15	0,353	27,5	46,5	15	0,402	31,3	37,9
20	0,321	25,0	51,4	20	0,368	28,6	43,1
25	0,295	22,9	55,3	25	0,352	27,4	45,6
30	0,255	19,8	61,4	30	0,327	25,4	49,5
40	0,219	17,0	66,8	40	0,294	22,9	54,6
50	0,181	14,1	72,6	50	0,258	20,1	60,1
60	0,158	12,3	76,1	60	0,227	17,7	64,9
75	0,118	9,2	82,1	75	0,207	16,1	68,0
90	0,072	5,6	89,1	90	0,198	15,4	69,4
5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0$ L/min, pH = 3,8				5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,1$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,656	51,0	0	-40	0,647	50,3	0
0	0,644	50,1	1,8	0	0,636	49,5	1,7
5	0,507	39,4	22,7	5	0,506	39,4	21,8
10	0,456	35,5	30,5	10	0,465	36,2	28,1
15	0,422	32,8	35,7	15	0,428	33,3	33,8
20	0,385	29,9	41,3	20	0,385	29,9	40,5
25	0,359	27,9	45,3	25	0,358	27,8	44,7
30	0,340	26,4	48,2	30	0,320	24,9	50,5
40	0,318	24,7	51,5	40	0,281	21,9	56,6
50	0,288	22,4	56,1	50	0,240	18,7	62,9
60	0,254	19,8	61,3	60	0,212	16,5	67,2
75	0,213	16,6	67,5	75	0,176	13,7	72,8
90	0,206	16,0	68,6	90	0,148	11,5	77,1
5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				5CTO/Ti, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,5$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,639	49,7	0	-40	0,642	49,9	0
0	0,625	48,6	2,2	0	0,628	48,8	2,6
5	0,465	36,2	27,2	5	0,487	37,9	23,2

10	0,408	31,7	36,2	10	0,450	35,0	30,8
15	0,372	28,9	41,8	15	0,393	30,6	35,9
20	0,329	25,6	48,5	20	0,368	28,6	43,9
25	0,306	23,8	52,1	25	0,345	26,8	47,8
30	0,283	22,0	55,7	30	0,311	24,2	51,4
40	0,240	18,7	62,4	40	0,290	22,6	57,2
50	0,207	16,1	67,6	50	0,248	19,3	63,1
60	0,176	13,7	72,5	60	0,230	17,9	68,4
75	0,141	11,0	77,9	75	0,201	15,6	72,0
90	0,122	9,5	80,9	90	0,181	14,1	77,0

Phụ lục 3.23. Hoạt tính của các xúc tác MTO/Ti ở pH khác nhau.

33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,0				33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,654	50,9	0	-40	0,652	50,7	0
0	0,641	49,9	2,0	0	0,631	49,1	3,2
5	0,634	49,3	3,1	5	0,473	36,8	27,5
10	0,628	48,8	4,0	10	0,419	32,6	35,7
15	0,621	48,3	5,0	15	0,367	28,5	43,7
20	0,612	47,6	6,4	20	0,338	26,3	48,2
25	0,597	46,4	8,7	25	0,314	24,4	51,8
30	0,586	45,6	10,4	30	0,297	23,1	54,4
40	0,565	43,9	13,6	40	0,253	19,7	61,2
50	0,553	43,0	15,4	50	0,221	17,2	66,1
60	0,542	42,2	17,1	60	0,195	15,2	70,1
75	0,521	40,5	20,3	75	0,171	13,3	73,8
90	0,478	37,2	26,9	90	0,147	11,4	77,5

33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 5,0				33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, pH = 7,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,647	50,3	0	-40	0,650	50,6	0
0	0,640	49,8	1,1	0	0,646	50,2	0,6
5	0,635	49,4	1,9	5	0,638	49,6	1,8

10	0,562	43,7	13,1	10	0,634	49,3	2,5
15	0,519	40,4	19,8	15	0,630	49,0	3,1
20	0,489	38,0	24,4	20	0,624	48,5	4,0
25	0,445	34,6	31,2	25	0,606	47,1	6,8
30	0,414	32,2	36,0	30	0,605	47,1	6,9
40	0,382	29,7	41,0	40	0,596	46,4	8,3
50	0,363	28,2	43,9	50	0,585	45,5	10,0
60	0,336	26,1	48,1	60	0,575	44,7	11,5
75	0,313	24,3	51,6	75	0,552	42,9	15,1
90	0,277	21,5	57,2	90	0,531	41,3	18,3
33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 9,0$				10TO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,0$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,638	49,6	0	-40	0,635	49,4	0
0	0,626	48,7	1,9	0	0,624	48,5	1,7
5	0,612	47,6	4,1	5	0,614	47,8	3,3
10	0,607	47,2	4,9	10	0,608	47,3	4,3
15	0,605	47,1	5,2	15	0,602	46,8	5,2
20	0,604	47,0	5,3	20	0,607	47,2	4,4
25	0,596	46,4	6,6	25	0,591	46,0	6,9
30	0,589	45,8	7,7	30	0,595	46,3	6,3
40	0,586	45,6	8,2	40	0,551	42,9	13,2
50	0,580	45,1	9,1	50	0,522	40,6	17,8
60	0,571	44,4	10,5	60	0,463	36,0	27,1
75	0,551	42,9	13,6	75	0,423	32,9	33,4
90	0,537	41,8	15,8	90	0,404	31,4	36,4
10FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				10FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 5,0$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,635	49,4	0	-40	0,643	50,0	0
0	0,612	47,6	3,6	0	0,627	48,8	2,5
5	0,453	35,2	28,7	5	0,560	43,6	12,9
10	0,405	31,5	36,2	10	0,500	38,9	22,2

15	0,372	28,9	41,4	15	0,443	34,5	31,1
20	0,319	24,8	49,8	20	0,424	33,0	34,1
25	0,295	22,9	53,5	25	0,391	30,4	39,2
30	0,263	20,5	58,6	30	0,354	27,5	44,9
40	0,226	17,6	64,4	40	0,304	23,6	52,7
50	0,183	14,2	71,2	50	0,234	18,2	63,6
60	0,150	11,7	76,4	60	0,218	17,0	66,1
75	0,110	8,6	82,7	75	0,173	13,5	73,1
90	0,070	5,4	89,0	90	0,145	11,3	77,4
10FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 7,0$				10FTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 9,0$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,647	50,3	0	-40	0,624	48,5	0
0	0,630	49,0	2,6	0	0,618	48,1	1,0
5	0,627	48,8	3,1	5	0,616	47,9	1,3
10	0,622	48,4	3,9	10	0,614	47,8	1,6
15	0,609	47,4	5,9	15	0,610	47,4	2,2
20	0,597	46,4	7,7	20	0,609	47,4	2,4
25	0,595	46,3	8,0	25	0,602	46,8	3,5
30	0,576	44,8	11,0	30	0,591	46,0	5,3
40	0,547	42,5	15,5	40	0,590	45,9	5,4
50	0,517	40,2	20,1	50	0,578	45,0	7,4
60	0,502	39,0	22,4	60	0,549	42,7	12,0
75	0,435	33,8	32,8	75	0,529	41,1	15,2
90	0,396	30,8	38,8	90	0,525	40,8	15,9
5CTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,0$				5CTO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,648	50,4	0	-40	0,639	49,7	0
0	0,639	49,7	1,4	0	0,625	48,6	2,2
5	0,637	49,5	1,7	5	0,465	36,2	27,2
10	0,626	48,7	3,4	10	0,408	31,7	36,2
15	0,616	47,9	4,9	15	0,372	28,9	41,8

20	0,610	47,4	5,9	20	0,329	25,6	48,5
25	0,601	46,7	7,3	25	0,306	23,8	52,1
30	0,591	46,0	8,8	30	0,283	22,0	55,7
40	0,571	44,4	11,9	40	0,240	18,7	62,4
50	0,558	43,4	13,9	50	0,207	16,1	67,6
60	0,535	41,6	17,4	60	0,176	13,7	72,5
75	0,491	38,2	24,2	75	0,141	11,0	77,9
90	0,462	35,9	28,7	90	0,122	9,5	80,9
5CTO/Ti, C _{cat} = 0,75 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 5,0				5CTO/Ti, C _{cat} = 0,75 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 7,0			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,663	51,6	0	-40	0,635	49,4	0
0	0,649	50,5	2,1	0	0,626	48,7	1,4
5	0,594	46,2	10,4	5	0,622	48,4	2,0
10	0,566	44,0	14,6	10	0,618	48,1	2,7
15	0,548	42,6	17,3	15	0,607	47,2	4,4
20	0,519	40,4	21,7	20	0,603	46,9	5,0
25	0,507	39,4	23,5	25	0,597	46,4	6,0
30	0,480	37,3	27,6	30	0,588	45,7	7,4
40	0,450	35,0	32,1	40	0,579	45,0	8,8
50	0,423	32,9	36,2	50	0,567	44,1	10,7
60	0,398	31,0	40,0	60	0,550	42,8	13,4
75	0,365	28,4	44,9	75	0,534	41,5	15,9
90	0,353	27,5	46,8	90	0,534	41,5	15,9
5CTO/Ti, C _{cat} = 0,75 g/L, Q _{air} = 0,3 L/min, pH = 9,0							
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %				
-40	0,642	49,9	0				
0	0,639	49,7	0,5				
5	0,635	49,4	1,1				
10	0,625	48,6	2,6				
15	0,618	48,1	3,7				
20	0,614	47,8	4,4				

25	0,611	47,5	4,8
30	0,607	47,2	5,5
40	0,597	46,4	7,0
50	0,594	46,2	7,5
60	0,590	45,9	8,1
75	0,590	45,9	8,1
90	0,583	45,3	9,2

Phụ lục 3.24. Độ bền của xúc tác Ti-w.

Lần 1, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 2, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,638	49,6	0	-40	0,648	50,4	0
0	0,618	48,1	3,1	0	0,630	49,0	2,8
5	0,473	36,8	25,9	5	0,509	39,6	21,5
10	0,435	33,8	31,8	10	0,476	37,0	26,5
15	0,404	31,4	36,7	15	0,439	34,1	32,3
20	0,367	28,5	42,5	20	0,406	31,6	37,3
25	0,331	25,7	48,1	25	0,376	29,2	42,0
30	0,312	24,3	51,1	30	0,348	27,1	46,3
40	0,271	21,1	57,5	40	0,316	24,6	51,2
50	0,243	18,9	61,9	50	0,281	21,9	56,6
60	0,211	16,4	66,9	60	0,258	20,1	60,2
75	0,172	13,4	73,0	75	0,236	18,4	63,6
90	0,157	12,2	75,4	90	0,213	16,6	67,1
Lần 3, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 4, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,652	50,7	0	-40	0,644	50,1	0
0	0,638	49,6	2,1	0	0,632	49,2	1,9
5	0,553	43,0	15,2	5	0,573	44,6	11,0
10	0,519	40,4	20,4	10	0,546	42,5	15,2
15	0,487	37,9	25,3	15	0,519	40,4	19,4
20	0,458	35,6	29,8	20	0,495	38,5	23,1

25	0,424	33,0	35,0	25	0,464	36,1	28,0
30	0,397	30,9	39,1	30	0,438	34,1	32,0
40	0,364	28,3	44,2	40	0,401	31,2	37,7
50	0,341	26,5	47,7	50	0,374	29,1	41,9
60	0,315	24,5	51,7	60	0,349	27,1	45,8
75	0,291	22,6	55,4	75	0,328	25,5	49,1
90	0,277	21,5	57,5	90	0,303	23,6	53,0
Lần 5, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 6, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,635	49,4	0	-40	0,645	50,2	0
0	0,622	48,4	2,0	0	0,634	49,3	1,7
5	0,593	46,1	6,6	5	0,612	47,6	5,1
10	0,569	44,3	10,4	10	0,593	46,1	8,1
15	0,541	42,1	14,8	15	0,576	44,8	10,7
20	0,526	40,9	17,2	20	0,556	43,2	13,8
25	0,503	39,1	20,8	25	0,533	41,5	17,4
30	0,479	37,3	24,6	30	0,519	40,4	19,5
40	0,447	34,8	29,6	40	0,487	37,9	24,5
50	0,418	32,5	34,2	50	0,463	36,0	28,2
60	0,386	30,0	39,2	60	0,442	34,4	31,5
75	0,361	28,1	43,1	75	0,411	32,0	36,3
90	0,343	26,7	46,0	90	0,392	30,5	39,2

Phụ lục 3.25. Độ bền của xúc tác 33ATO/Ti.

Lần 1, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 2, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,646	50,2	0	-40	0,646	50,2	0
0	0,627	48,8	2,9	0	0,627	48,8	2,9
5	0,477	37,1	26,2	5	0,487	37,9	24,6
10	0,401	31,2	37,9	10	0,431	33,5	33,3
15	0,351	27,3	45,7	15	0,391	30,4	39,5

20	0,315	24,5	51,2	20	0,365	28,4	43,5
25	0,288	22,4	55,4	25	0,338	26,3	47,7
30	0,273	21,2	57,7	30	0,313	24,3	51,5
40	0,234	18,2	63,8	40	0,284	22,1	56,0
50	0,204	15,9	68,4	50	0,244	19,0	62,2
60	0,176	13,7	72,8	60	0,216	16,8	66,6
75	0,149	11,6	76,9	75	0,179	13,9	72,3
90	0,131	10,2	79,7	90	0,151	11,7	76,6
Lần 3, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 4, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,649	50,5	0	-40	0,648	50,4	0
0	0,631	49,1	2,8	0	0,624	48,5	3,7
5	0,526	40,9	19,0	5	0,555	43,2	14,4
10	0,485	37,7	25,3	10	0,526	40,9	18,8
15	0,449	34,9	30,8	15	0,482	37,5	25,6
20	0,402	31,3	38,1	20	0,449	34,9	30,7
25	0,372	28,9	42,7	25	0,418	32,5	35,5
30	0,345	26,8	46,8	30	0,387	30,1	40,3
40	0,315	24,5	51,5	40	0,352	27,4	45,7
50	0,279	21,7	57,0	50	0,320	24,9	50,6
60	0,248	19,3	61,8	60	0,294	22,9	54,6
75	0,211	16,4	67,5	75	0,257	20,0	60,3
90	0,168	13,1	74,1	90	0,213	16,6	67,1
Lần 5, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 6, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,643	50,0	0	-40	0,652	50,7	0
0	0,627	48,8	2,5	0	0,635	49,4	2,6
5	0,573	44,6	10,9	5	0,606	47,1	7,1
10	0,537	41,8	16,5	10	0,582	45,3	10,7
15	0,493	38,3	23,3	15	0,531	41,3	18,6
20	0,463	36,0	28,0	20	0,506	39,4	22,4

25	0,434	33,8	32,5	25	0,491	38,2	24,7
30	0,408	31,7	36,5	30	0,470	36,6	27,9
40	0,368	28,6	42,8	40	0,426	33,1	34,7
50	0,343	26,7	46,7	50	0,390	30,3	40,2
60	0,312	24,3	51,5	60	0,370	28,8	43,3
75	0,282	21,9	56,1	75	0,327	25,4	49,8
90	0,251	19,5	61,0	90	0,289	22,5	55,7

Phụ lục 3.26. Độ bền của xúc tác 10FTO/Ti.

Lần 1, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 2, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,635	49,4	0	-40	0,646	50,2	0
0	0,618	47,9	2,9	0	0,625	48,6	3,3
5	0,453	35,1	28,9	5	0,502	39,0	22,3
10	0,405	31,4	36,4	10	0,444	34,5	31,3
15	0,363	28,2	43,0	15	0,419	32,6	35,1
20	0,314	24,4	50,7	20	0,376	29,2	41,8
25	0,292	22,6	54,1	25	0,349	27,1	46,0
30	0,266	20,6	58,2	30	0,325	25,3	49,7
40	0,227	17,6	64,4	40	0,286	22,2	55,7
50	0,185	14,3	70,9	50	0,251	19,5	61,1
60	0,155	12,0	75,7	60	0,211	16,4	67,3
75	0,114	8,8	82,1	75	0,158	12,3	75,5
90	0,08	6,2	87,4	90	0,108	8,4	83,3
Lần 3, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				Lần 4, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,641	49,9	0	-40	0,637	49,5	0
0	0,619	48,1	3,4	0	0,616	47,9	3,3
5	0,548	42,6	14,5	5	0,575	44,7	9,7
10	0,502	39,0	21,7	10	0,537	41,8	15,7
15	0,471	36,6	26,5	15	0,502	39,0	21,2
20	0,436	33,9	32,0	20	0,464	36,1	27,2

25	0,401	31,2	37,4	25	0,445	34,6	30,1
30	0,366	28,5	42,9	30	0,411	32,0	35,5
40	0,319	24,8	50,2	40	0,367	28,5	42,4
50	0,284	22,1	55,7	50	0,316	24,6	50,4
60	0,248	19,3	61,3	60	0,283	22,0	55,6
75	0,188	14,6	70,7	75	0,222	17,3	65,1
90	0,144	11,2	77,5	90	0,173	13,5	72,8
Lần 5, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 6, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,652	50,7	0	-40	0,653	50,8	0
0	0,635	49,4	2,6	0	0,634	49,3	2,9
5	0,608	47,3	6,7	5	0,618	48,1	5,4
10	0,572	44,5	12,3	10	0,603	46,9	7,7
15	0,532	41,4	18,4	15	0,575	44,7	11,9
20	0,501	39,0	23,2	20	0,541	42,1	17,2
25	0,485	37,7	25,6	25	0,517	40,2	20,8
30	0,451	35,1	30,8	30	0,479	37,3	26,6
40	0,401	31,2	38,5	40	0,426	33,1	34,8
50	0,361	28,1	44,6	50	0,383	29,8	41,3
60	0,311	24,2	52,3	60	0,341	26,5	47,8
75	0,261	20,3	60,0	75	0,301	23,4	53,9
90	0,231	18,0	64,6	90	0,275	21,4	57,9

Phụ lục 3.27. Độ bền của xúc tác 5CTO/Ti.

Lần 1, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 2, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,649	50,5	0	-40	0,647	50,3	0
0	0,633	49,2	2,5	0	0,629	48,9	2,8
5	0,465	36,2	28,4	5	0,509	39,6	21,3
10	0,412	32,0	36,5	10	0,459	35,7	29,1
15	0,377	29,3	41,9	15	0,418	32,5	35,4

20	0,329	25,6	49,3	20	0,382	29,7	41,0
25	0,312	24,3	51,9	25	0,356	27,7	45,0
30	0,283	22,0	56,4	30	0,324	25,2	49,9
40	0,243	18,9	62,6	40	0,281	21,9	56,6
50	0,212	16,5	67,3	50	0,243	18,9	62,4
60	0,178	13,8	72,6	60	0,216	16,8	66,6
75	0,146	11,4	77,5	75	0,178	13,8	72,5
90	0,126	9,8	80,6	90	0,144	11,2	77,7
Lần 3, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 4, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,639	49,7	0	-40	0,642	49,9	0
0	0,622	48,4	2,7	0	0,627	48,8	2,3
5	0,529	41,1	17,2	5	0,567	44,1	11,7
10	0,482	37,5	24,6	10	0,535	41,6	16,7
15	0,452	35,2	29,3	15	0,493	38,3	23,2
20	0,409	31,8	36,0	20	0,458	35,6	28,7
25	0,376	29,2	41,2	25	0,415	32,3	35,4
30	0,348	27,1	45,5	30	0,391	30,4	39,1
40	0,304	23,6	52,4	40	0,349	27,1	45,6
50	0,277	21,5	56,7	50	0,318	24,7	50,5
60	0,246	19,1	61,5	60	0,293	22,8	54,4
75	0,221	17,2	65,4	75	0,261	20,3	59,3
90	0,192	14,9	70,0	90	0,234	18,2	63,6
Lần 5, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8				Lần 6, $C_{cat} = 0,75$ g/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
-40	0,639	49,7	0	-40	0,642	49,9	0
0	0,625	48,6	2,2	0	0,628	48,8	2,2
5	0,595	46,3	6,9	5	0,617	48,0	3,9
10	0,568	44,2	11,1	10	0,595	46,3	7,3
15	0,532	41,4	16,7	15	0,563	43,8	12,3
20	0,499	38,8	21,9	20	0,538	41,8	16,2

25	0,466	36,2	27,1	25	0,505	39,3	21,3
30	0,433	33,7	32,2	30	0,471	36,6	26,6
40	0,384	29,9	39,9	40	0,429	33,4	33,2
50	0,357	27,8	44,1	50	0,398	31,0	38,0
60	0,336	26,1	47,4	60	0,371	28,9	42,2
75	0,301	23,4	52,9	75	0,341	26,5	46,9
90	0,282	21,9	55,9	90	0,321	25,0	50,0

Phụ lục 3.28. Khảo sát nồng độ O₂ hòa tan trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở pH = 3,8, CA 50 mg/L và I = 318 lx.

Xúc tác Ti-a									
O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,25 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,25 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,639	331,8	0		-40	0,631	335,8	0	
0	0,621	321,6	2,8	8,704	0	0,612	326,4	3,0	13,494
5	0,423	250,7	33,8	7,457	5	0,477	222,3	24,4	10,421
10	0,367	225,7	42,6	6,380	10	0,429	192,6	32,0	8,175

15	0,324	195,3	49,3	5,474	15	0,372	170,3	41,0	6,356
20	0,264	183,1	58,7	4,696	20	0,349	138,5	44,7	5,009
25	0,237	160,1	62,9	4,006	25	0,305	124,3	51,7	3,860
30	0,204	141,2	68,1	3,456	30	0,269	107,4	57,4	3,028
40	0,142	112,2	77,8	2,530	40	0,214	74,3	66,1	1,855
50	0,106	85,1	83,4	1,862	50	0,162	55,4	74,3	1,107
60	0,091	64,2	85,8	1,355	60	0,122	48,0	80,7	0,678
75	0,082	50,7	87,2	0,834	75	0,097	43,2	84,6	0,316
90	0,071	43,2	88,9	0,540	90	0,082	37,2	87,0	0,152
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,25 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,25 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,643	337,8	0		-40	0,636	334,5	0	
0	0,624	327,7	3,0	15,244	0	0,618	325,0	2,8	15,100
5	0,441	231,8	31,4	11,603	5	0,402	211,5	36,8	11,447
10	0,346	181,8	46,2	8,897	10	0,333	175,0	47,6	8,657
15	0,297	156,1	53,8	6,755	15	0,291	152,7	54,2	6,579
20	0,245	129,1	61,9	5,104	20	0,241	126,4	62,1	5,051
25	0,219	114,9	65,9	3,914	25	0,218	114,9	65,7	3,763
30	0,191	100,7	70,3	2,972	30	0,176	92,6	72,3	2,874
40	0,134	70,3	79,2	1,722	40	0,124	64,9	80,5	1,660
50	0,094	49,3	85,4	0,993	50	0,086	45,3	86,5	0,940
60	0,073	38,5	88,6	0,581	60	0,067	35,1	89,5	0,546
75	0,065	34,5	89,9	0,254	75	0,061	31,8	90,4	0,236
90	0,064	33,8	90,0	0,113	90	0,061	31,8	90,4	0,104
O ₂ 256,3 μM và C _{cat} = 0,25 g/L									
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min					
-40	0,647	339,9	0						
0	0,627	329,7	3,1	31,053					
5	0,352	185,1	45,6	18,866					
10	0,259	135,8	60,0	11,299					
15	0,186	98,0	71,3	6,155					
20	0,129	67,6	80,1	3,902					
25	0,089	46,6	86,2	2,293					

30	0,073	38,5	88,7	1,348					
40	0,059	31,1	90,9	0,474					
50	0,054	28,4	91,7	0,164					
60	0,052	27,0	92,0	0,058					
75	0,051	27,0	92,1	0,012					
90	0,050	26,4	92,3	0,002					
Xúc tác Ti-w									
O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,618	328,4	0		-40	0,625	325,0	0	
0	0,596	323,0	3,6	3,100	0	0,614	313,5	1,8	4,033
5	0,538	303,4	12,9	2,871	5	0,577	282,4	7,7	3,606
10	0,487	292,6	21,2	2,666	10	0,557	256,1	10,9	3,221
15	0,472	281,1	23,6	2,468	15	0,535	248,0	14,4	2,883
20	0,444	269,6	28,2	2,285	20	0,513	233,1	17,9	2,591
25	0,429	258,8	30,6	2,115	25	0,493	225,7	21,1	2,305
30	0,413	245,9	33,2	1,958	30	0,468	216,9	25,1	2,067
40	0,383	228,4	38,0	1,683	40	0,435	201,4	30,4	1,650
50	0,355	210,8	42,6	1,446	50	0,401	186,5	35,8	1,321
60	0,330	199,3	46,6	1,239	60	0,379	173,6	39,4	1,054
75	0,303	185,8	51,0	0,986	75	0,353	159,5	43,5	0,752
90	0,262	168,9	57,6	0,784	90	0,321	137,8	48,6	0,539
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,625	328,4	0		-40	0,618	325,0	0	
0	0,611	320,9	2,2	4,816	0	0,604	317,6	2,3	5,776
5	0,520	273,0	16,8	4,197	5	0,563	295,9	8,9	5,057
10	0,480	252,0	23,2	3,714	10	0,503	264,2	18,6	4,379
15	0,452	237,8	27,7	3,224	15	0,462	242,6	25,2	3,829
20	0,435	228,4	30,4	2,820	20	0,428	225,0	30,7	3,332
25	0,417	218,9	33,3	2,478	25	0,403	211,5	34,8	2,899

30	0,392	206,1	37,3	2,167	30	0,373	195,9	39,6	2,523
40	0,366	192,6	41,4	1,665	40	0,345	181,1	44,2	1,924
50	0,339	178,4	45,8	1,273	50	0,312	164,2	49,5	1,457
60	0,318	166,9	49,1	0,981	60	0,292	153,4	52,8	1,109
75	0,280	147,3	55,2	0,653	75	0,257	135,1	58,4	0,730
90	0,248	130,4	60,3	0,441	90	0,225	118,2	63,6	0,484
O ₂ 256,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L									
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min					
-40	0,641	337,2	0						
0	0,623	327,7	2,8	6,768					
5	0,521	273,6	18,7	5,883					
10	0,456	239,9	28,9	5,080					
15	0,424	223,0	33,9	4,364					
20	0,397	208,8	38,1	3,818					
25	0,360	189,2	43,8	3,271					
30	0,346	181,8	46,0	2,847					
40	0,304	159,5	52,6	2,123					
50	0,266	139,9	58,5	1,583					
60	0,241	126,4	62,4	1,180					
75	0,203	106,8	68,3	0,764					
90	0,159	83,8	75,2	0,495					

Xúc tác ATO

O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,651	337,2	0		-40	0,641	341,9	0	
0	0,629	325,0	3,4	1,797	0	0,618	330,4	3,6	1,934
30	0,523	264,9	19,7	1,520	30	0,504	275,0	21,4	1,608
60	0,448	227,0	31,2	1,282	60	0,432	235,1	32,6	1,338
90	0,385	194,6	40,9	1,084	90	0,370	202,0	42,3	1,114
120	0,327	166,9	49,8	0,918	120	0,318	171,6	50,4	0,927

150	0,268	140,5	58,8	0,772	150	0,267	140,5	58,3	0,771
180	0,226	119,6	65,3	0,653	180	0,228	118,9	64,4	0,641
210	0,187	98,0	71,3	0,552	210	0,186	98,0	71,0	0,533
240	0,161	81,8	75,3	0,465	240	0,155	84,5	75,8	0,443
270	0,137	68,9	79,0	0,393	270	0,131	72,3	79,6	0,369
315	0,117	56,1	82,0	0,314	315	0,107	61,5	83,3	0,280
360	0,108	43,9	83,4	0,238	360	0,083	56,8	87,1	0,212
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,649	341,2	0		-40	0,644	338,5	0	
0	0,630	331,1	2,9	2,000	0	0,622	327,0	3,4	1,866
30	0,514	270,3	20,8	1,663	30	0,514	270,3	20,2	1,577
60	0,432	227,0	33,4	1,381	60	0,438	230,4	32,0	1,328
90	0,371	195,3	42,8	1,147	90	0,379	199,3	41,1	1,121
120	0,320	168,2	50,7	0,950	120	0,318	166,9	50,6	0,945
150	0,255	133,8	60,7	0,787	150	0,251	131,8	61,0	0,797
180	0,210	110,1	67,6	0,655	180	0,217	114,2	66,3	0,675
210	0,176	92,6	72,9	0,543	210	0,183	95,9	71,6	0,567
240	0,140	73,6	78,4	0,451	240	0,152	79,7	76,4	0,480
270	0,127	66,9	80,4	0,374	270	0,132	69,6	79,5	0,404
315	0,100	52,7	84,6	0,282	315	0,093	48,6	85,6	0,314
360	0,087	45,9	86,6	0,214	360	0,078	41,2	87,9	0,243
O ₂ 256,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L									
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min					
-40	0,640	336,5	0						
0	0,619	325,0	3,3	1,968					
30	0,510	268,2	20,3	1,642					
60	0,421	220,9	34,2	1,371					
90	0,357	187,8	44,2	1,145					
120	0,302	158,8	52,8	0,954					
150	0,250	131,1	60,9	0,797					

180	0,206	108,1	67,8	0,665
210	0,165	86,5	74,2	0,556
240	0,139	73,0	78,3	0,464
270	0,112	58,8	82,5	0,387
315	0,083	43,9	87,0	0,295
360	0,071	37,2	88,9	0,225

Xúc tác 33ATO/Ti

O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,643	333,8	0		-40	0,635	337,8	0	
0	0,632	325,0	1,7	6,429	0	0,618	332,4	2,7	6,854
5	0,523	278,4	18,7	5,445	5	0,530	275,0	16,5	5,776
10	0,474	246,6	26,3	4,604	10	0,469	249,3	26,1	4,890
15	0,439	233,1	31,7	3,929	15	0,443	230,4	30,2	4,153
20	0,413	216,2	35,8	3,302	20	0,412	216,9	35,1	3,505
25	0,385	204,7	40,1	2,801	25	0,390	202,0	38,6	2,959
30	0,357	193,2	44,5	2,369	30	0,368	187,8	42,0	2,497
40	0,335	180,4	47,9	1,704	40	0,343	176,4	46,0	1,790
50	0,303	162,8	52,9	1,218	50	0,310	159,5	51,2	1,271
60	0,275	148,0	57,2	0,877	60	0,281	144,6	55,7	0,920
75	0,242	133,8	62,4	0,530	75	0,254	127,0	60,0	0,550
90	0,215	120,9	66,6	0,324	90	0,230	112,8	63,8	0,334
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,649	341,2	0		-40	0,641	337,2	0	
0	0,638	335,1	1,7	7,800	0	0,631	331,8	1,6	9,454
5	0,494	259,5	23,9	6,398	5	0,502	263,5	21,7	7,627
10	0,456	239,9	29,7	5,258	10	0,454	238,5	29,2	6,258
15	0,418	219,6	35,6	4,291	15	0,387	203,4	39,6	5,077
20	0,398	209,5	38,7	3,539	20	0,356	187,2	44,5	4,119

25	0,367	192,6	43,5	2,898	25	0,332	174,3	48,2	3,342
30	0,352	185,1	45,8	2,374	30	0,309	162,2	51,8	2,711
40	0,316	166,2	51,3	1,592	40	0,266	139,9	58,5	1,805
50	0,289	152,0	55,5	1,075	50	0,242	127,0	62,2	1,188
60	0,266	139,9	59,0	0,726	60	0,216	113,5	66,3	0,782
75	0,236	124,3	63,6	0,399	75	0,188	98,6	70,7	0,422
90	0,212	111,5	67,3	0,222	90	0,160	83,8	75,0	0,228

O₂ 256,3 μM và C_{cat} = 0,75 g/L

t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,652	342,6	0	
0	0,638	335,1	2,1	10,472
5	0,473	248,6	27,5	8,326
10	0,419	220,3	35,7	6,606
15	0,367	192,6	43,7	5,285
20	0,338	177,7	48,2	4,193
25	0,314	164,9	51,8	3,327
30	0,297	156,1	54,4	2,639
40	0,253	133,1	61,2	1,682
50	0,221	116,2	66,1	1,059
60	0,195	102,7	70,1	0,664
75	0,171	89,9	73,8	0,336
90	0,147	77,0	77,5	0,169

Xúc tác 10FTO/Ti

O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,659	345,9	0		-40	0,658	346,6	0	
0	0,647	339,2	1,8	6,272	0	0,646	339,9	1,8	10,133
5	0,497	277,0	24,6	5,468	5	0,527	261,5	19,9	8,036
10	0,442	262,8	32,9	4,750	10	0,500	232,4	24,0	6,333
15	0,394	243,2	40,2	4,116	15	0,463	206,8	29,6	4,991

20	0,363	225,7	44,9	3,593	20	0,429	190,5	34,8	3,983
25	0,346	209,5	47,5	3,129	25	0,399	181,8	39,4	3,126
30	0,319	195,3	51,6	2,718	30	0,372	167,6	43,5	2,463
40	0,292	179,1	55,7	2,061	40	0,341	153,4	48,2	1,530
50	0,256	160,1	61,2	1,555	50	0,305	134,5	53,6	0,950
60	0,224	143,2	66,0	1,173	60	0,273	117,6	58,5	0,598
75	0,209	121,6	68,3	0,775	75	0,232	110,1	64,7	0,294
90	0,194	110,8	70,6	0,510	90	0,211	102,0	67,9	0,145
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,649	341,2	0		-40	0,647	339,9	0	
0	0,636	334,5	2,0	10,003	0	0,634	333,1	2,0	9,151
5	0,485	254,7	25,3	8,015	5	0,509	267,6	21,3	7,385
10	0,445	233,8	31,4	6,383	10	0,443	233,1	31,5	5,948
15	0,397	208,8	38,8	5,083	15	0,402	211,5	37,9	4,828
20	0,358	187,8	44,8	4,065	20	0,368	193,2	43,1	3,888
25	0,323	169,6	50,2	3,250	25	0,352	185,1	45,6	3,131
30	0,299	157,4	53,9	2,599	30	0,327	171,6	49,5	2,522
40	0,271	142,6	58,2	1,648	40	0,294	154,7	54,6	1,655
50	0,243	127,7	62,6	1,045	50	0,258	135,8	60,1	1,065
60	0,209	110,1	67,8	0,668	60	0,227	119,6	64,9	0,699
75	0,196	102,7	69,8	0,340	75	0,207	108,8	68,0	0,365
90	0,175	91,9	73,0	0,173	90	0,198	104,1	69,4	0,193
O ₂ 256,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L									
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min					
-40	0,635	333,8	0						
0	0,612	321,6	3,6	8,498					
5	0,453	237,8	28,7	7,225					
10	0,405	212,8	36,2	6,151					
15	0,372	195,3	41,4	5,237					
20	0,319	167,6	49,8	4,445					

25	0,295	154,7	53,5	3,785
30	0,263	138,5	58,6	3,194
40	0,226	118,9	64,4	2,315
50	0,183	95,9	71,2	1,678
60	0,150	79,1	76,4	1,216
75	0,110	58,1	82,7	0,742
90	0,070	36,5	89,0	0,459

Xúc tác 5CTO/Ti

O ₂ 231,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 237,5 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,656	339,2	0		-40	0,646	344,6	0	
0	0,644	333,1	1,8	4,196	0	0,634	338,5	1,9	8,394
5	0,507	302,0	22,7	3,724	5	0,575	266,2	11,0	6,861
10	0,456	279,7	30,5	3,301	10	0,532	239,9	17,6	5,618
15	0,422	266,9	35,7	2,938	15	0,508	221,6	21,4	4,583
20	0,385	254,7	41,3	2,604	20	0,485	202,0	24,9	3,767
25	0,359	243,9	45,3	2,313	25	0,464	188,5	28,2	3,062
30	0,340	235,1	48,2	2,051	30	0,448	178,4	30,7	2,498
40	0,318	216,2	51,5	1,611	40	0,412	166,9	36,2	1,693
50	0,288	209,5	56,1	1,271	50	0,398	151,4	38,4	1,107
60	0,254	196,6	61,3	1,001	60	0,374	133,8	42,1	0,745
75	0,213	179,7	67,5	0,700	75	0,342	112,2	47,1	0,407
90	0,206	159,5	68,6	0,489	90	0,303	108,1	53,1	0,223
O ₂ 243,8 μM và C _{cat} = 0,75 g/L					O ₂ 250,0 μM và C _{cat} = 0,75 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,647	339,9	0		-40	0,642	337,2	0,0	
0	0,636	334,5	1,7	7,670	0	0,628	329,7	2,2	8,792
5	0,506	266,2	21,8	6,574	5	0,487	256,1	24,1	7,157
10	0,465	244,6	28,1	5,628	10	0,450	236,5	29,9	5,836
15	0,428	225,0	33,8	4,831	15	0,393	206,8	38,8	4,725
20	0,385	202,0	40,5	4,112	20	0,368	193,2	42,7	3,882

25	0,358	187,8	44,7	3,559	25	0,345	181,1	46,3	3,154
30	0,320	168,2	50,5	3,047	30	0,311	163,5	51,6	2,563
40	0,281	148,0	56,6	2,232	40	0,290	152,7	54,8	1,692
50	0,240	126,4	62,9	1,650	50	0,248	130,4	61,4	1,129
60	0,212	111,5	67,2	1,209	60	0,230	120,9	64,2	0,746
75	0,176	92,6	72,8	0,762	75	0,201	105,4	68,7	0,401
90	0,148	77,7	77,1	0,480	90	0,181	95,3	71,8	0,217
O ₂ 256,3 μM và C _{cat} = 0,75 g/L									
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min					
-40	0,639	335,8	0						
0	0,625	328,4	2,2	9,552					
5	0,465	244,6	27,2	7,847					
10	0,408	214,2	36,2	6,412					
15	0,372	195,3	41,8	5,239					
20	0,329	173,0	48,5	4,296					
25	0,306	160,8	52,1	3,498					
30	0,283	148,6	55,7	2,889					
40	0,240	126,4	62,4	1,929					
50	0,207	108,8	67,6	1,288					
60	0,176	92,6	72,5	0,869					
75	0,141	74,3	77,9	0,474					
90	0,122	64,2	80,9	0,261					

Phụ lục 3.29. Khảo sát cường độ ánh sáng trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở CA 50 mg/L, pH = 3,8 và Q_{air} = 0,3 L/min.

Xúc tác Ti-a									
238 lx và C _{cat} = 0,25 g/L					258 lx và C _{cat} = 0,25 g/L				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, μM/min
-40	0,623	327,7	0		-40	0,634	333,1	0	
0	0,615	323,0	1,3	3,443	0	0,621	326,4	2,1	3,673
5	0,587	308,8	5,8	3,156	5	0,571	300,0	9,9	3,394
10	0,557	292,6	10,6	2,895	10	0,537	282,4	15,3	3,142

15	0,524	275,7	15,9	2,656	15	0,507	266,2	20,0	2,902
20	0,504	264,9	19,1	2,432	20	0,488	256,8	23,0	2,679
25	0,483	254,1	22,5	2,228	25	0,465	244,6	26,7	2,477
30	0,461	242,6	26,0	2,044	30	0,442	232,4	30,3	2,288
40	0,423	222,3	32,1	1,715	40	0,407	214,2	35,8	1,950
50	0,399	209,5	36,0	1,445	50	0,371	195,3	41,5	1,670
60	0,375	197,3	39,8	1,212	60	0,338	177,7	46,7	1,424
75	0,343	180,4	44,9	0,934	75	0,305	160,1	51,9	1,124
90	0,314	164,9	49,6	0,720	90	0,267	140,5	57,9	0,887
278 lx và $C_{cat} = 0,25$ g/L					298 lx và $C_{cat} = 0,25$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,628	329,7	0		-40	0,625	328,4	0	
0	0,615	323,0	2,1	4,324	0	0,615	323,0	1,6	5,932
5	0,557	292,6	11,3	3,963	5	0,522	274,3	16,5	5,265
10	0,519	273,0	17,4	3,628	10	0,477	250,7	23,7	4,658
15	0,482	253,4	23,2	3,327	15	0,436	229,1	30,2	4,112
20	0,455	239,2	27,5	3,047	20	0,408	214,2	34,7	3,662
25	0,433	227,7	31,1	2,794	25	0,385	202,0	38,4	3,240
30	0,407	214,2	35,2	2,566	30	0,354	185,8	43,4	2,854
40	0,368	193,2	41,4	2,148	40	0,311	163,5	50,2	2,258
50	0,335	176,4	46,7	1,807	50	0,269	141,2	57,0	1,756
60	0,304	159,5	51,6	1,515	60	0,241	126,4	61,4	1,384
75	0,255	133,8	59,4	1,167	75	0,201	105,4	67,8	0,960
90	0,219	114,9	65,1	0,899	90	0,166	87,2	73,4	0,669
318 lx và $C_{cat} = 0,25$ g/L									
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min					
-40	0,647	339,9	0						
0	0,627	329,7	3,1	31,053					
5	0,352	185,1	45,6	18,866					
10	0,259	135,8	60,0	11,299					
15	0,186	98,0	71,3	6,155					
20	0,129	67,6	80,1	3,902					
25	0,089	46,6	86,2	2,293					

30	0,073	38,5	88,7	1,348
40	0,059	31,1	90,9	0,474
50	0,054	28,4	91,7	0,164
60	0,052	27,0	92,0	0,058
75	0,051	27,0	92,1	0,012
90	0,050	26,4	92,3	0,002

Xúc tác Ti-w

238 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					258 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
-40	0,636	334,5	0		-40	0,645	339,2	0	
0	0,626	329,1	1,6	2,432	0	0,632	332,4	2,0	3,135
5	0,611	320,9	3,9	2,294	5	0,605	318,2	6,2	2,881
10	0,596	313,5	6,3	2,168	10	0,585	307,4	9,3	2,646
15	0,578	304,1	9,1	2,041	15	0,564	296,6	12,6	2,438
20	0,556	291,9	12,6	1,924	20	0,538	282,4	16,6	2,239
25	0,538	282,4	15,4	1,813	25	0,512	268,9	20,6	2,056
30	0,514	270,3	19,2	1,710	30	0,492	258,8	23,7	1,894
40	0,479	252,0	24,7	1,519	40	0,459	241,2	28,8	1,595
50	0,457	239,9	28,1	1,352	50	0,435	228,4	32,6	1,350
60	0,435	228,4	31,6	1,201	60	0,411	216,2	36,3	1,140
75	0,401	210,8	36,9	1,007	75	0,382	200,7	40,8	0,886
90	0,382	200,7	39,9	0,845	90	0,361	189,9	44,0	0,688

278 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					298 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
-40	0,631	331,8	0		-40	0,646	339,2	0	
0	0,621	326,4	1,6	3,928	0	0,632	332,4	2,2	5,020
5	0,568	298,6	10,0	3,523	5	0,575	302,0	11,0	4,397
10	0,539	283,1	14,6	3,152	10	0,524	275,7	18,9	3,848
15	0,515	270,9	18,4	2,813	15	0,498	261,5	22,9	3,375
20	0,486	255,4	23,0	2,531	20	0,469	246,6	27,4	2,953

25	0,466	244,6	26,1	2,264	25	0,448	235,1	30,7	2,600
30	0,445	233,8	29,5	2,025	30	0,426	223,6	34,1	2,271
40	0,417	218,9	33,9	1,627	40	0,392	206,1	39,3	1,743
50	0,391	205,4	38,0	1,302	50	0,361	189,9	44,1	1,334
60	0,367	192,6	41,8	1,045	60	0,339	178,4	47,5	1,027
75	0,337	177,0	46,6	0,748	75	0,309	162,2	52,2	0,691
90	0,312	164,2	50,6	0,538	90	0,286	150,0	55,7	0,464

318 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L

t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,635	337,2	0	
0	0,624	327,7	1,7	6,768
5	0,551	273,6	13,2	5,883
10	0,435	239,9	31,5	5,080
15	0,401	223,0	36,9	4,364
20	0,367	208,8	42,2	3,818
25	0,337	189,2	46,9	3,271
30	0,316	181,8	50,2	2,847
40	0,276	159,5	56,5	2,123
50	0,235	139,9	63,0	1,583
60	0,207	126,4	67,4	1,180
75	0,175	106,8	72,4	0,764
90	0,144	83,8	77,3	0,495

Xúc tác ATO

238 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					258 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,630	331,1	0		-40	0,651	341,9	0	
0	0,619	325,0	1,7	0,344	0	0,638	335,1	2,0	0,457
30	0,606	318,2	3,8	0,343	30	0,607	318,9	6,8	0,448
60	0,579	304,1	8,1	0,342	60	0,581	305,4	10,8	0,439
90	0,562	295,3	10,8	0,341	90	0,562	295,3	13,7	0,430

120	0,546	287,2	13,3	0,339	120	0,535	281,1	17,8	0,422
150	0,528	277,7	16,2	0,338	150	0,518	272,3	20,4	0,413
180	0,506	266,2	19,7	0,337	180	0,485	254,7	25,5	0,405
210	0,482	253,4	23,5	0,336	210	0,469	246,6	28,0	0,397
240	0,462	242,6	26,7	0,335	240	0,440	231,1	32,4	0,389
270	0,447	235,1	29,0	0,334	270	0,414	217,6	36,4	0,381
315	0,417	218,9	33,8	0,332	315	0,393	206,8	39,6	0,370
360	0,394	206,8	37,5	0,330	360	0,358	187,8	45,0	0,359
278 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					298 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,639	335,8	0		-40	0,626	329,1	0	
0	0,629	330,4	1,6	0,726	0	0,614	323,0	1,9	1,064
30	0,588	308,8	8,0	0,689	30	0,557	292,6	11,0	0,974
60	0,547	287,2	14,4	0,653	60	0,498	261,5	20,4	0,891
90	0,515	270,9	19,4	0,620	90	0,457	239,9	27,0	0,816
120	0,485	254,7	24,1	0,588	120	0,415	218,2	33,7	0,747
150	0,443	233,1	30,7	0,558	150	0,365	191,9	41,7	0,684
180	0,410	215,5	35,8	0,530	180	0,332	174,3	47,0	0,626
210	0,390	204,7	39,0	0,502	210	0,299	157,4	52,2	0,573
240	0,357	187,8	44,1	0,477	240	0,265	139,2	57,7	0,525
270	0,327	171,6	48,8	0,452	270	0,233	122,3	62,8	0,481
315	0,298	156,8	53,4	0,418	315	0,198	104,1	68,4	0,420
360	0,258	135,8	59,6	0,386	360	0,167	87,8	73,3	0,369
318 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L									
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min					
-40	0,640	336,5	0						
0	0,619	325,0	3,3	1,968					
30	0,510	268,2	20,3	1,642					
60	0,421	220,9	34,2	1,371					
90	0,357	187,8	44,2	1,145					
120	0,302	158,8	52,8	0,954					

150	0,250	131,1	60,9	0,797
180	0,206	108,1	67,8	0,665
210	0,165	86,5	74,2	0,556
240	0,139	73,0	78,3	0,464
270	0,112	58,8	82,5	0,387
315	0,083	43,9	87,0	0,295
360	0,071	37,2	88,9	0,225

Xúc tác 33ATO/Ti

238 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					258 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,651	341,9	0		-40	0,650	341,9	0	
0	0,637	334,5	2,2	3,275	0	0,631	331,8	2,9	3,974
5	0,611	320,9	6,1	3,008	5	0,578	304,1	11,1	3,540
10	0,578	304,1	11,2	2,769	10	0,542	285,1	16,6	3,157
15	0,552	289,9	15,2	2,538	15	0,514	270,3	20,9	2,832
20	0,526	276,4	19,2	2,333	20	0,497	261,5	23,5	2,525
25	0,506	266,2	22,3	2,141	25	0,475	249,3	26,9	2,252
30	0,487	256,1	25,2	1,971	30	0,455	239,2	30,0	2,020
40	0,459	241,2	29,5	1,658	40	0,425	223,6	34,6	1,606
50	0,431	226,4	33,8	1,396	50	0,401	210,8	38,3	1,277
60	0,404	212,2	37,9	1,185	60	0,371	195,3	42,9	1,020
75	0,371	195,3	43,0	0,917	75	0,349	183,1	46,3	0,723
90	0,346	181,8	46,9	0,710	90	0,322	168,9	50,5	0,515
278 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					298 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,627	329,7	0		-40	0,641	337,2	0	
0	0,614	323,0	2,1	4,682	0	0,628	329,7	2,0	6,340
5	0,538	282,4	14,2	4,113	5	0,541	284,5	15,6	5,356
10	0,503	264,2	19,8	3,617	10	0,493	258,8	23,1	4,531
15	0,471	247,3	24,9	3,166	15	0,453	237,8	29,3	3,821

20	0,451	237,2	28,1	2,785	20	0,432	227,0	32,6	3,233
25	0,427	224,3	31,9	2,449	25	0,407	214,2	36,5	2,726
30	0,414	217,6	34,0	2,149	30	0,387	203,4	39,6	2,299
40	0,382	200,7	39,1	1,666	40	0,354	185,8	44,8	1,646
50	0,349	183,1	44,3	1,288	50	0,324	170,3	49,5	1,178
60	0,325	170,9	48,2	0,987	60	0,303	159,5	52,7	0,838
75	0,303	159,5	51,7	0,670	75	0,277	145,3	56,8	0,506
90	0,268	140,5	57,3	0,455	90	0,254	133,8	60,4	0,305

318 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
-40	0,652	342,6	0	
0	0,638	335,1	2,1	10,472
5	0,473	248,6	27,5	8,326
10	0,419	220,3	35,7	6,606
15	0,367	192,6	43,7	5,285
20	0,338	177,7	48,2	4,193
25	0,314	164,9	51,8	3,327
30	0,297	156,1	54,4	2,639
40	0,253	133,1	61,2	1,682
50	0,221	116,2	66,1	1,059
60	0,195	102,7	70,1	0,664
75	0,171	89,9	73,8	0,336
90	0,147	77,0	77,5	0,169

Xúc tác 10FTO/Ti

238 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					258 lx và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	t, min	Abs	CA, μM	X, %	r, $\mu\text{M}/\text{min}$
-40	0,644	338,5	0		-40	0,650	341,9	0	
0	0,631	331,8	2,0	3,381	0	0,637	334,5	2,0	4,206
5	0,603	316,9	6,4	2,983	5	0,582	306,1	10,5	3,606
10	0,575	302,0	10,7	2,630	10	0,546	287,2	16,0	3,078

15	0,553	290,5	14,1	2,323	15	0,528	277,7	18,8	2,628
20	0,538	282,4	16,5	2,048	20	0,507	266,2	22,0	2,243
25	0,512	268,9	20,5	1,809	25	0,490	257,4	24,6	1,926
30	0,497	261,5	22,8	1,595	30	0,474	249,3	27,1	1,639
40	0,471	247,3	26,9	1,245	40	0,446	234,5	31,4	1,198
50	0,448	235,1	30,4	0,967	50	0,425	223,6	34,6	0,880
60	0,428	225,0	33,5	0,753	60	0,412	216,2	36,6	0,645
75	0,413	216,9	35,9	0,518	75	0,395	207,4	39,2	0,400
90	0,408	214,2	36,6	0,357	90	0,381	200,0	41,4	0,251
278 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					298 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,643	337,8	0		-40	0,646	339,2	0	
0	0,623	327,7	3,1	4,355	0	0,625	328,4	3,3	6,851
5	0,558	293,2	13,2	3,766	5	0,519	273,0	19,7	5,576
10	0,525	275,7	18,4	3,236	10	0,476	250,0	26,3	4,530
15	0,505	265,5	21,5	2,802	15	0,447	235,1	30,8	3,694
20	0,483	254,1	24,9	2,408	20	0,422	221,6	34,7	3,001
25	0,468	245,9	27,2	2,080	25	0,401	210,8	37,9	2,456
30	0,448	235,1	30,3	1,791	30	0,386	202,7	40,2	1,996
40	0,418	219,6	35,0	1,333	40	0,356	187,2	44,9	1,322
50	0,394	206,8	38,7	0,989	50	0,334	175,7	48,3	0,879
60	0,378	198,6	41,2	0,740	60	0,312	164,2	51,7	0,580
75	0,355	186,5	44,8	0,475	75	0,291	152,7	55,0	0,314
90	0,345	181,1	46,3	0,305	90	0,278	145,9	57,0	0,169
318 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L									
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min					
-40	0,635	333,8	0						
0	0,612	321,6	3,6	8,498					
5	0,453	237,8	28,7	7,225					
10	0,405	212,8	36,2	6,151					
15	0,372	195,3	41,4	5,237					

20	0,319	167,6	49,8	4,445
25	0,295	154,7	53,5	3,785
30	0,263	138,5	58,6	3,194
40	0,226	118,9	64,4	2,315
50	0,183	95,9	71,2	1,678
60	0,15	79,1	76,4	1,216
75	0,11	58,1	82,7	0,742
90	0,07	36,5	89,0	0,459

Xúc tác 5CTO/Ti

238 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					258 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,639	335,8	0		-40	0,647	339,9	0	
0	0,624	327,7	2,3	2,428	0	0,635	333,8	1,9	3,144
5	0,609	320,3	4,7	2,250	5	0,601	315,5	7,1	2,825
10	0,587	308,8	8,1	2,083	10	0,569	299,3	12,1	2,537
15	0,577	303,4	9,7	1,931	15	0,555	291,9	14,2	2,287
20	0,559	293,9	12,5	1,788	20	0,537	282,4	17,0	2,053
25	0,541	284,5	15,3	1,660	25	0,517	271,6	20,1	1,847
30	0,517	271,6	19,1	1,537	30	0,501	263,5	22,6	1,658
40	0,486	255,4	23,9	1,317	40	0,469	246,6	27,5	1,337
50	0,466	244,6	27,1	1,132	50	0,446	234,5	31,1	1,082
60	0,444	233,1	30,5	0,971	60	0,425	223,6	34,3	0,872
75	0,424	223,0	33,6	0,772	75	0,409	214,9	36,8	0,634
90	0,412	216,2	35,5	0,615	90	0,392	206,1	39,4	0,461

278 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L					298 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,651	341,9	0		-40	0,642	337,2	0	
0	0,638	335,1	2,0	3,852	0	0,628	329,7	2,2	4,230
5	0,587	308,8	9,8	3,404	5	0,562	295,3	12,5	3,763
10	0,552	289,9	15,2	3,004	10	0,531	279,1	17,3	3,344
15	0,531	279,1	18,4	2,657	15	0,503	264,2	21,7	2,984

20	0,515	270,9	20,9	2,350	20	0,481	252,7	25,1	2,657
25	0,488	256,8	25,0	2,074	25	0,456	239,9	29,0	2,361
30	0,472	248,0	27,5	1,830	30	0,437	229,7	31,9	2,098
40	0,447	235,1	31,3	1,429	40	0,412	216,2	35,8	1,657
50	0,422	221,6	35,2	1,118	50	0,383	201,4	40,3	1,314
60	0,398	209,5	38,9	0,871	60	0,351	184,5	45,3	1,037
75	0,374	196,6	42,5	0,601	75	0,327	171,6	49,1	0,731
90	0,360	189,2	44,7	0,415	90	0,301	158,1	53,1	0,516

318 lx và $C_{cat} = 0,75$ g/L

t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,639	335,8	0	
0	0,625	328,4	2,2	9,552
5	0,465	244,6	27,2	7,847
10	0,408	214,2	36,2	6,412
15	0,372	195,3	41,8	5,239
20	0,329	173,0	48,5	4,296
25	0,306	160,8	52,1	3,498
30	0,283	148,6	55,7	2,889
40	0,240	126,4	62,4	1,929
50	0,207	108,8	67,6	1,288
60	0,176	92,6	72,5	0,869
75	0,141	74,3	77,9	0,474
90	0,122	64,2	80,9	0,261

Phụ lục 3.30. Khảo sát nồng độ CA trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8, I = 318 lx.

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L					CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,397	208,8	0		-40	0,517	271,6	0	
0	0,391	205,4	1,5	29,817	0	0,507	266,2	1,9	33,855
5	0,173	91,2	56,4	13,218	5	0,241	126,4	53,4	16,551
10	0,116	60,8	70,8	5,816	10	0,167	87,8	67,7	8,144

15	0,071	37,2	82,1	2,636	15	0,109	57,4	78,9	3,956
20	0,055	29,1	86,1	1,160	20	0,079	41,2	84,7	1,972
25	0,048	25,0	87,9	0,518	25	0,065	34,5	87,4	0,945
30	0,043	22,3	89,2	0,235	30	0,056	29,7	89,2	0,459
40	0,034	17,6	91,4	0,044	40	0,046	24,3	91,1	0,113
50	0,031	16,2	92,2	0,009	50	0,042	22,3	91,9	0,027
60	0,031	16,2	92,2	0,002	60	0,040	20,9	92,3	0,006
75	0,030	15,5	92,4	1,473E-4	75	0,039	20,3	92,5	7,469E-4
90	0,029	15,5	92,7	1,322E-5	90	0,038	20,3	92,6	8,728E-5
CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,647	339,9	0		-40	0,772	405,4	0	
0	0,632	332,4	2,3	31,592	0	0,762	400,7	1,3	18,064
5	0,352	185,1	45,6	18,384	5	0,543	285,1	29,7	13,992
10	0,259	135,8	60,0	10,957	10	0,451	237,2	41,6	10,762
15	0,186	98,0	71,3	6,407	15	0,373	195,9	51,7	8,355
20	0,129	67,6	80,1	3,782	20	0,315	165,5	59,2	6,487
25	0,089	46,6	86,2	2,233	25	0,276	145,3	64,2	4,943
30	0,073	38,5	88,7	1,305	30	0,226	118,9	70,7	3,837
40	0,059	31,1	90,9	0,455	40	0,152	79,7	80,3	2,281
50	0,054	28,4	91,7	0,153	50	0,113	59,5	85,4	1,349
60	0,052	27,0	92,0	0,055	60	0,088	45,9	88,6	0,798
75	0,051	27,0	92,1	0,011	75	0,086	45,3	88,9	0,363
90	0,050	26,4	92,3	0,002	90	0,080	41,9	89,6	0,168
CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L					CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,25$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,890	467,6	0		-40	1,026	539,2	0	
0	0,866	455,4	2,7	13,531	0	1,003	527,0	2,2	11,153
5	0,652	342,6	26,7	11,405	5	0,825	433,8	19,6	9,829
10	0,570	299,3	36,0	9,599	10	0,732	384,5	28,7	8,748
15	0,509	267,6	42,8	8,079	15	0,678	356,1	33,9	7,735
20	0,463	243,2	48,0	6,905	20	0,609	320,3	40,6	6,839

25	0,407	214,2	54,3	5,794	25	0,560	294,6	45,4	6,047
30	0,355	186,5	60,1	4,831	30	0,510	268,2	50,3	5,370
40	0,273	143,2	69,3	3,454	40	0,437	229,7	57,4	4,198
50	0,196	102,7	78,0	2,447	50	0,361	189,9	64,8	3,282
60	0,145	76,4	83,7	1,744	60	0,288	151,4	71,9	2,583
75	0,114	60,1	87,2	1,040	75	0,218	114,9	78,8	1,793
90	0,108	56,8	87,9	0,627	90	0,164	86,5	84,0	1,244

Xúc tác Ti-w

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,415	218,2	0		-40	0,556	291,9	0	
0	0,406	213,5	2,2	8,268	0	0,549	288,5	1,3	8,887
5	0,298	156,8	28,2	6,282	5	0,433	227,7	22,1	7,160
10	0,251	131,8	39,5	4,833	10	0,361	189,9	35,1	5,802
15	0,223	116,9	46,3	3,627	15	0,326	171,6	41,4	4,629
20	0,199	104,7	52,0	2,763	20	0,298	156,8	46,4	3,766
25	0,184	96,6	55,7	2,094	25	0,274	143,9	50,7	3,004
30	0,169	88,5	59,3	1,587	30	0,251	131,8	54,9	2,435
40	0,141	74,3	66,0	0,921	40	0,218	114,9	60,8	1,580
50	0,118	62,2	71,6	0,527	50	0,186	98,0	66,5	1,022
60	0,111	58,1	73,3	0,307	60	0,169	88,5	69,6	0,666
75	0,101	53,4	75,7	0,134	75	0,143	75,0	74,3	0,349
90	0,091	48,0	78,1	0,059	90	0,121	63,5	78,2	0,182
CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,635	333,8	0		-40	0,779	409,5	0	
0	0,624	327,7	1,7	8,749	0	0,765	402,0	1,8	8,403
5	0,551	289,9	13,2	7,314	5	0,652	342,6	16,3	7,183
10	0,435	228,4	31,5	6,143	10	0,565	296,6	27,5	6,218
15	0,401	210,8	36,9	5,127	15	0,522	274,3	33,0	5,278

20	0,367	192,6	42,2	4,279	20	0,480	252,0	38,4	4,556
25	0,337	177,0	46,9	3,559	25	0,463	243,2	40,6	3,900
30	0,316	166,2	50,2	2,990	30	0,426	223,6	45,3	3,320
40	0,276	145,3	56,5	2,082	40	0,385	202,0	50,6	2,453
50	0,235	123,6	63,0	1,464	50	0,347	182,4	55,5	1,798
60	0,207	108,8	67,4	1,020	60	0,312	164,2	59,9	1,325
75	0,175	91,9	72,4	0,593	75	0,258	135,8	66,9	0,836
90	0,144	75,7	77,3	0,349	90	0,220	115,5	71,8	0,526
CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,904	475,0	0		-40	1,024	537,8	0	
0	0,887	466,2	1,9	8,697	0	1,007	529,1	1,7	7,867
5	0,738	387,8	18,4	7,481	5	0,859	451,4	16,1	6,966
10	0,689	362,2	23,8	6,461	10	0,800	420,3	21,9	6,189
15	0,625	328,4	30,9	5,520	15	0,750	393,9	26,8	5,475
20	0,583	306,1	35,5	4,768	20	0,703	369,6	31,3	4,843
25	0,563	295,9	37,7	4,084	25	0,674	354,1	34,2	4,284
30	0,521	273,6	42,4	3,509	30	0,653	343,2	36,2	3,790
40	0,485	254,7	46,3	2,624	40	0,593	311,5	42,1	2,985
50	0,441	231,8	51,2	1,931	50	0,544	285,8	46,9	2,325
60	0,400	210,1	55,8	1,421	60	0,501	263,5	51,1	1,840
75	0,344	181,1	61,9	0,906	75	0,450	236,5	56,1	1,268
90	0,309	162,2	65,8	0,580	90	0,376	197,3	63,3	0,884

Xúc tác ATO

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,387	203,4	0		-40	0,510	268,2	0	
0	0,373	195,9	3,6	2,217	0	0,500	262,8	2,0	2,241
30	0,271	142,6	30,0	1,565	30	0,392	206,1	23,1	1,719
60	0,189	99,3	51,2	1,103	60	0,308	162,2	39,6	1,325

90	0,142	74,3	63,3	0,777	90	0,243	127,7	52,4	1,027
120	0,101	53,4	73,9	0,544	120	0,187	98,0	63,3	0,792
150	0,076	39,9	80,4	0,384	150	0,148	77,7	71,0	0,606
180	0,057	29,7	85,3	0,269	180	0,113	59,5	77,8	0,471
210	0,042	22,3	89,1	0,190	210	0,084	43,9	83,5	0,360
240	0,036	18,9	90,7	0,133	240	0,066	34,5	87,1	0,277
270	0,026	13,5	93,3	0,094	270	0,059	31,1	88,4	0,214
315	0,025	12,8	93,5	0,056	315	0,047	25,0	90,8	0,144
360	0,020	10,8	94,8	0,033	360	0,045	23,6	91,2	0,098
CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,640	336,5	0		-40	0,768	403,4	0	
0	0,619	325,0	3,3	1,968	0	0,75	393,9	2,3	1,446
30	0,510	268,2	20,3	1,645	30	0,652	342,6	15,1	1,328
60	0,421	220,9	34,2	1,371	60	0,579	304,1	24,6	1,218
90	0,357	187,8	44,2	1,145	90	0,514	270,3	33,1	1,116
120	0,302	158,8	52,8	0,956	120	0,465	244,6	39,5	1,024
150	0,250	131,1	60,9	0,798	150	0,407	214,2	47,0	0,939
180	0,206	108,1	67,8	0,667	180	0,353	185,8	54,0	0,862
210	0,165	86,5	74,2	0,557	210	0,304	159,5	60,4	0,790
240	0,139	73,0	78,3	0,465	240	0,274	143,9	64,3	0,724
270	0,112	58,8	82,5	0,388	270	0,22	115,5	71,4	0,664
315	0,083	43,9	87,0	0,296	315	0,161	84,5	79,0	0,584
360	0,071	37,2	88,9	0,225	360	0,123	64,9	84,0	0,513
CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,903	474,3	0		-40	1,030	541,2	0	
0	0,881	462,8	2,4	1,642	0	1,005	528,4	2,4	1,394
30	0,777	408,1	14,0	1,481	30	0,948	498,0	8,0	1,309
60	0,706	370,9	21,8	1,332	60	0,873	458,8	15,2	1,224
90	0,634	333,1	29,8	1,194	90	0,774	406,8	24,9	1,146

120	0,578	304,1	36,0	1,071	120	0,727	381,8	29,4	1,074
150	0,518	272,3	42,6	0,962	150	0,679	356,8	34,1	1,006
180	0,460	241,9	49,1	0,868	180	0,623	327,7	39,5	0,941
210	0,408	214,2	54,8	0,778	210	0,578	304,1	43,9	0,881
240	0,368	193,2	59,2	0,701	240	0,522	274,3	49,3	0,826
270	0,331	173,6	63,3	0,629	270	0,459	241,2	55,4	0,774
315	0,282	148,0	68,8	0,536	315	0,389	204,7	62,2	0,701
360	0,245	129,1	72,9	0,457	360	0,365	191,9	64,6	0,635

Xúc tác 33ATO/Ti

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,400	210,1	0		-40	0,542	285,1	0	
0	0,395	207,4	1,3	9,382	0	0,533	280,4	1,7	10,310
5	0,263	138,5	34,3	6,873	5	0,373	195,9	31,2	7,990
10	0,221	116,2	44,8	4,873	10	0,332	174,3	38,7	6,088
15	0,202	106,1	49,5	3,500	15	0,291	152,7	46,3	4,638
20	0,178	93,2	55,5	2,539	20	0,261	137,2	51,8	3,568
25	0,168	88,5	58,0	1,843	25	0,244	128,4	55,0	2,719
30	0,152	79,7	62,0	1,323	30	0,229	120,3	57,7	2,051
40	0,128	67,6	68,0	0,689	40	0,191	100,7	64,8	1,203
50	0,115	60,1	71,3	0,355	50	0,169	88,5	68,8	0,698
60	0,098	51,4	75,5	0,183	60	0,149	78,4	72,5	0,409
75	0,090	47,3	77,5	0,069	75	0,132	69,6	75,6	0,183
90	0,087	45,9	78,3	0,025	90	0,118	62,2	78,2	0,081
CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,652	342,6	0		-40	0,794	417,6	0	
0	0,638	335,1	2,1	10,472	0	0,781	410,1	1,6	7,550
5	0,473	248,6	27,5	8,326	5	0,659	346,6	17,0	6,499
10	0,419	220,3	35,7	6,661	10	0,603	316,9	24,1	5,523

15	0,367	192,6	43,7	5,285	15	0,563	295,9	29,1	4,761
20	0,338	177,7	48,2	4,228	20	0,534	280,4	32,7	4,069
25	0,314	164,9	51,8	3,327	25	0,501	263,5	36,9	3,478
30	0,297	156,1	54,4	2,639	30	0,469	246,6	40,9	2,956
40	0,253	133,1	61,2	1,675	40	0,431	226,4	45,7	2,190
50	0,221	116,2	66,1	1,063	50	0,401	210,8	49,5	1,595
60	0,195	102,7	70,1	0,675	60	0,366	192,6	53,9	1,178
75	0,171	89,9	73,8	0,340	75	0,337	177,0	57,6	0,736
90	0,147	77,0	77,5	0,169	90	0,287	150,7	63,9	0,460

CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L

CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L

t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,893	469,6	0		-40	1,088	571,6	0	
0	0,882	463,5	1,2	6,289	0	1,065	559,5	2,1	6,480
5	0,795	417,6	11,0	5,683	5	0,944	495,9	13,2	5,949
10	0,728	382,4	18,5	5,111	10	0,894	469,6	17,8	5,422
15	0,688	361,5	23,0	4,600	15	0,852	448,0	21,7	4,958
20	0,650	341,9	27,2	4,135	20	0,822	431,8	24,4	4,569
25	0,622	327,0	30,3	3,733	25	0,781	410,1	28,2	4,165
30	0,592	310,8	33,7	3,345	30	0,748	393,2	31,3	3,808
40	0,540	283,8	39,5	2,732	40	0,674	354,1	38,1	3,199
50	0,503	264,2	43,7	2,202	50	0,629	330,4	42,2	2,671
60	0,459	241,2	48,6	1,795	60	0,580	304,7	46,7	2,240
75	0,413	216,9	53,8	1,303	75	0,527	277,0	51,6	1,718
90	0,348	183,1	61,0	0,951	90	0,454	238,5	58,3	1,314

Xúc tác 10FTO/Ti

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L

CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L

t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,387	203,4	0		-40	0,515	270,9	0	
0	0,379	199,3	2,1	7,170	0	0,504	264,9	2,1	8,212
5	0,297	156,1	23,3	5,861	5	0,394	206,8	23,5	6,890

10	0,258	135,8	33,3	4,746	10	0,334	175,7	35,1	5,714
15	0,201	105,4	48,1	3,843	15	0,301	158,1	41,6	4,706
20	0,181	95,3	53,2	3,112	20	0,256	134,5	50,3	3,929
25	0,160	83,8	58,7	2,539	25	0,227	119,6	55,9	3,280
30	0,142	74,3	63,3	2,040	30	0,204	107,4	60,4	2,702
40	0,112	58,8	71,1	1,363	40	0,168	88,5	67,4	1,877
50	0,089	46,6	77,0	0,887	50	0,138	72,3	73,2	1,278
60	0,070	36,5	81,9	0,586	60	0,115	60,1	77,7	0,893
75	0,055	29,1	85,8	0,311	75	0,078	41,2	84,9	0,506
90	0,038	20,3	90,2	0,167	90	0,062	32,4	88,0	0,293
CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,635	333,8	0		-40	0,772	405,4	0	
0	0,612	321,6	3,6	8,498	0	0,758	398,6	1,8	8,667
5	0,453	237,8	28,7	7,267	5	0,613	322,3	20,6	7,582
10	0,405	212,8	36,2	6,169	10	0,544	285,8	29,5	6,540
15	0,372	195,3	41,4	5,206	15	0,498	261,5	35,5	5,670
20	0,319	167,6	49,8	4,458	20	0,475	249,3	38,5	4,941
25	0,295	154,7	53,5	3,785	25	0,416	218,9	46,1	4,284
30	0,263	138,5	58,6	3,213	30	0,390	204,7	49,5	3,714
40	0,226	118,9	64,4	3,329	40	0,335	176,4	56,6	2,806
50	0,183	95,9	71,2	1,678	50	0,296	155,4	61,7	2,109
60	0,150	79,1	76,4	1,216	60	0,252	132,4	67,4	1,593
75	0,110	58,1	82,7	0,748	75	0,202	106,1	73,8	1,044
90	0,070	36,5	89,0	0,459	90	0,080	81,8	89,6	0,681
CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,905	475,7	0		-40	1,035	543,9	0	
0	0,878	461,5	3,0	9,079	0	1,014	533,1	2,0	9,201
5	0,754	395,9	16,7	8,075	5	0,851	447,3	17,8	8,197
10	0,658	345,9	27,3	7,095	10	0,776	408,1	25,0	7,262

15	0,618	325,0	31,7	6,290	15	0,717	377,0	30,7	6,435
20	0,560	294,6	38,1	5,551	20	0,678	356,1	34,5	5,701
25	0,523	275,0	42,2	4,921	25	0,633	332,4	38,8	5,073
30	0,486	255,4	46,3	4,343	30	0,601	315,5	41,9	4,495
40	0,428	225,0	52,7	3,398	40	0,532	279,7	48,6	3,544
50	0,358	187,8	60,4	2,647	50	0,470	247,3	54,6	2,776
60	0,319	167,6	64,8	2,062	60	0,421	220,9	59,3	2,189
75	0,252	132,4	72,2	1,430	75	0,357	187,8	65,5	1,529
90	0,203	106,8	77,6	0,980	90	0,287	150,7	72,3	1,064

Xúc tác 5CTO/Ti

CA 30 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 40 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,382	200,7	0		-40	0,511	268,2	0	
0	0,372	195,3	2,6	9,069	0	0,500	262,8	2,2	9,426
5	0,263	138,5	31,2	6,663	5	0,365	191,9	28,6	7,401
10	0,202	106,1	47,1	4,796	10	0,301	158,1	41,1	5,746
15	0,182	95,9	52,4	3,412	15	0,274	143,9	46,4	4,421
20	0,168	88,5	56,0	2,485	20	0,248	130,4	51,5	3,511
25	0,154	81,1	59,7	1,788	25	0,223	116,9	56,4	2,701
30	0,136	71,6	64,4	1,302	30	0,206	108,1	59,7	2,097
40	0,121	63,5	68,3	0,675	40	0,182	95,9	64,4	1,281
50	0,109	57,4	71,5	0,354	50	0,154	81,1	69,9	0,769
60	0,095	50,0	75,1	0,183	60	0,131	68,9	74,4	0,467
75	0,076	39,9	80,1	0,068	75	0,108	56,8	78,9	0,221
90	0,069	36,5	81,9	0,026	90	0,097	50,7	81,0	0,104

CA 50 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 60 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,639	335,8	0		-40	0,773	406,1	0	
0	0,625	328,4	2,2	9,552	0	0,757	398,0	2,1	8,262
5	0,465	244,6	27,2	7,876	5	0,659	346,6	14,7	7,088
10	0,408	214,2	36,2	6,435	10	0,555	291,9	28,2	6,003

15	0,372	195,3	41,8	5,220	15	0,512	268,9	33,8	5,143
20	0,329	173,0	48,5	4,343	20	0,490	257,4	36,6	4,406
25	0,306	160,8	52,1	3,549	25	0,460	241,9	40,5	3,753
30	0,283	148,6	55,7	2,900	30	0,434	228,4	43,9	3,196
40	0,240	126,4	62,4	1,936	40	0,392	206,1	49,3	2,319
50	0,207	108,8	67,6	1,293	50	0,354	185,8	54,2	1,692
60	0,176	92,6	72,5	0,869	60	0,325	170,9	58,0	1,228
75	0,141	74,3	77,9	0,474	75	0,281	148,0	63,6	0,765
90	0,122	64,2	80,9	0,261	90	0,226	118,9	70,8	0,474
CA 70 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L					CA 80 mg/L và $C_{cat} = 0,75$ g/L				
t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min	t, min	Abs	CA, μ M	X, %	r, μ M/min
-40	0,900	473,0	0,0		-40	1,029	540,5	0,0	
0	0,880	462,2	2,2	7,777	0	1,007	529,1	2,1	6,781
5	0,781	410,1	13,2	6,821	5	0,885	464,9	14,0	6,070
10	0,713	375,0	20,8	5,945	10	0,831	436,5	19,2	5,370
15	0,641	337,2	28,8	5,157	15	0,794	417,6	22,8	4,771
20	0,613	322,3	31,9	4,551	20	0,747	392,6	27,4	4,257
25	0,583	306,1	35,2	3,947	25	0,726	381,8	29,4	3,783
30	0,557	292,6	38,1	3,458	30	0,691	362,8	32,8	3,375
40	0,505	265,5	43,9	2,640	40	0,643	337,8	37,5	2,676
50	0,475	249,3	47,2	1,996	50	0,607	318,9	41,0	2,099
60	0,433	227,7	51,9	1,524	60	0,572	300,7	44,4	1,664
75	0,383	201,4	57,4	1,014	75	0,514	270,3	50,0	1,175
90	0,326	171,6	63,8	0,673	90	0,456	239,9	55,7	0,825

Phụ lục 3.31. Khảo sát nồng độ KI trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở CA 50 mg/L, $Q_{air} = 0,3$ L/min, pH = 3,8 và I = 318 lx.

Xúc tác Ti-a

KI 0 μ M và $C_{cat} = 0,25$ g/L					KI 1000 μ M và $C_{cat} = 0,25$ g/L				
t, min	CA, μ M	r, μ M/min	X, %	D, %	t, min	CA, μ M	r, μ M/min	X, %	D, %
-40	343,2				-40	344,6			

0	334,4	15,493	2,3		0	334,9	15,280	2,8	
5	241,1	12,081	29,6	100	5	265,7	12,026	22,9	76,9
10	198,6	9,225	42,0	100	10	221,7	9,486	35,7	84,7
15	169,3	7,177	50,5	100	15	178,7	7,352	48,1	95,0
20	138,4	5,583	59,6	100	20	147,8	5,800	57,1	95,7
25	111,6	4,263	67,4	100	25	117,4	4,534	65,9	97,7
30	90,7	3,286	73,5	100	30	93,3	3,545	72,9	99,1
40	57,6	1,979	83,2	100	40	61,3	2,167	82,2	98,8
50	46,6	1,165	86,4	100	50	50,8	1,337	85,2	98,7
60	35,1	0,708	89,7	100	60	39,3	0,817	88,6	98,7
75	30,9	0,324	91,0	100	75	37,7	0,394	89,1	97,9
90	30,4	0,150	91,1	100	90	35,6	0,190	89,7	98,4
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	329,1			
0	330,7	11,876	3,5		0	320,2	8,734	2,7	
5	269,9	9,838	21,2	71,3	5	284,6	7,583	13,5	45,4
10	235,8	8,078	31,2	74,0	10	253,1	6,505	23,1	54,8
15	203,9	6,586	40,5	79,9	15	224,3	5,655	31,8	62,8
20	172,4	5,465	49,7	83,2	20	201,8	4,903	38,7	64,8
25	148,8	4,488	56,6	83,8	25	177,7	4,206	46,0	68,2
30	119,0	3,685	65,3	88,7	30	153,5	3,647	53,3	72,5
40	88,0	2,502	74,3	89,3	40	124,7	2,713	62,1	74,6
50	70,7	1,687	79,3	91,8	50	102,2	2,029	68,9	79,8
60	57,1	1,145	83,3	92,8	60	86,5	1,509	73,7	82,1
75	47,2	0,639	86,2	94,8	75	66,0	0,973	79,9	87,8
90	46,1	0,354	86,5	94,9	90	57,6	1,460	82,5	90,5
KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	335,8								
0	324,4	7,355	3,4						
5	293,0	6,525	12,8	42,9					
10	270,9	5,731	19,3	45,8					

15	245,3	5,078	27,0	53,2
20	220,6	4,480	34,3	57,5
25	198,6	3,952	40,9	60,5
30	183,9	3,486	45,2	61,5
40	151,5	2,731	54,9	66,0
50	120,5	2,116	64,1	74,2
60	106,4	1,654	68,3	76,1
75	85,9	1,141	74,4	81,8
90	76,0	0,788	77,4	84,9

Xúc tác Ti-w

KI 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 1000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	332,1			
0	327,9	7,858	1,7		0	327,4	5,299	1,4	
5	256,5	6,641	23,1	100	5	287,5	4,739	13,4	58,1
10	228,6	5,604	31,5	100	10	267,0	4,199	19,6	62,3
15	210,7	4,772	36,9	100	15	249,6	3,752	24,8	67,4
20	192,9	4,051	42,2	100	20	231,8	3,338	30,2	71,6
25	177,1	3,398	46,9	100	25	216,0	2,970	35,0	74,5
30	166,1	2,867	50,2	100	30	201,8	2,642	39,2	78,1
40	145,0	2,054	56,5	100	40	183,4	2,105	44,8	79,2
50	123,5	1,472	63,0	100	50	168,7	1,666	49,2	78,1
60	108,8	1,048	67,4	100	60	150,8	1,324	54,6	81,0
75	92,0	0,633	72,4	100	75	127,7	0,933	61,6	85,0
90	75,7	0,381	77,3	100	90	113,0	0,660	66,0	85,3
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	337,4				-40	325,8			
0	331,6	3,474	1,7		0	321,1	2,585	1,5	
5	314,3	3,250	6,9	29,6	5	311,1	2,476	4,5	19,5
10	297,5	3,031	11,8	37,6	10	300,6	2,370	7,7	24,6

15	280,1	2,819	17,0	46,1	15	283,3	2,273	13,1	35,5
20	264,3	2,639	21,7	51,3	20	275,4	2,179	15,5	36,7
25	257,0	2,461	23,8	50,8	25	262,8	2,086	19,4	41,2
30	243,8	2,295	27,7	55,2	30	254,4	1,994	21,9	43,7
40	225,5	1,996	33,2	58,7	40	233,9	1,832	28,2	49,9
50	205,5	1,742	39,1	62,1	50	217,0	1,679	33,4	53,0
60	191,8	1,515	43,1	64,0	60	204,4	1,538	37,3	55,3
75	165,5	1,233	50,9	70,3	75	178,7	1,353	45,2	62,3
90	149,8	1,001	55,6	71,9	90	160,3	1,188	50,8	65,7

KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	331,6			
0	326,4	1,724	1,6	
5	321,6	1,701	3,0	13,0
10	314,3	1,676	5,2	16,6
15	302,7	1,652	8,7	23,7
20	293,8	1,628	11,4	27,0
25	285,4	1,604	13,9	29,7
30	277,5	1,582	16,3	32,5
40	263,3	1,536	20,6	36,4
50	249,1	1,493	24,9	39,5
60	233,3	1,451	29,6	44,0
75	213,4	1,388	35,7	49,2
90	190,8	1,329	42,5	54,9

Xúc tác ATO

KI 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 1000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,3				-40	342,1			
0	325,3	1,969	3,3		0	334,8	1,210	2,2	
30	268,0	1,646	20,3	100	30	289,6	1,059	15,4	75,6

60	221,2	1,374	34,2	100	60	260,1	0,932	24,0	70,0
90	187,6	1,148	44,2	100	90	234,9	0,818	31,3	70,9
120	158,7	0,956	52,8	100	120	214,4	0,717	37,3	70,7
150	131,4	0,795	60,9	100	150	196,0	0,629	42,7	70,1
180	108,3	0,667	67,8	100	180	179,7	0,550	47,5	70,0
210	86,7	0,555	74,2	100	210	165,5	0,481	51,6	69,5
240	73,0	0,464	78,3	100	240	152,4	0,424	55,5	70,8
270	58,9	0,386	82,5	100	270	137,2	0,372	59,9	72,6
315	43,6	0,295	87,0	100	315	120,3	0,305	64,8	74,5
360	37,3	0,225	88,9	100	360	104,6	0,251	69,4	78,1
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,3				-40	339,0			
0	326,9	0,682	2,5		0	332,1	0,380	2,0	
30	300,6	0,638	10,3	50,9	30	314,3	0,374	7,3	35,9
60	283,3	0,598	15,5	45,3	60	309,0	0,368	8,8	25,8
90	263,8	0,558	21,3	48,2	90	299,6	0,362	11,6	26,3
120	249,1	0,522	25,7	48,7	120	284,8	0,356	16,0	30,2
150	237,5	0,488	29,2	47,8	150	275,9	0,351	18,6	30,5
180	223,9	0,457	33,2	49,0	180	266,4	0,345	21,4	31,6
210	211,8	0,428	36,8	49,6	210	257,0	0,340	24,2	32,6
240	194,4	0,400	42,0	53,7	240	240,7	0,334	29,0	37,0
270	185,5	0,374	44,7	54,1	270	233,9	0,329	31,0	37,6
315	168,7	0,339	49,7	57,1	315	220,7	0,321	34,9	40,1
360	151,9	0,306	54,7	61,5	360	206,5	0,314	39,1	43,9
KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	337,4								
0	331,1	0,225	1,9						
30	325,8	0,225	3,4	16,9					
60	322,2	0,225	4,5	13,2					

90	312,7	0,225	7,3	16,6
120	305,9	0,224	9,3	17,7
150	302,2	0,224	10,4	17,1
180	290,6	0,224	13,9	20,4
210	285,9	0,224	15,3	20,6
240	277,5	0,224	17,8	22,7
270	271,7	0,223	19,5	23,6
315	262,2	0,223	22,3	25,6
360	253,3	0,223	24,9	28,0

Xúc tác 33ATO/Ti

KI 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 1000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	340,0			
0	335,3	10,484	2,1		0	333,7	5,592	1,9	
5	248,6	8,403	27,5	100	5	294,8	4,863	13,3	48,4
10	220,2	6,611	35,7	100	10	269,6	4,244	20,7	58,0
15	192,9	5,288	43,7	100	15	251,7	3,677	26,0	59,4
20	177,6	4,247	48,2	100	20	236,0	3,209	30,6	63,5
25	165,0	3,342	51,8	100	25	224,4	2,801	34,0	65,6
30	156,1	2,651	54,4	100	30	212,8	2,420	37,4	68,7
40	133,0	1,668	61,2	100	40	195,5	1,839	42,5	69,5
50	116,1	1,050	66,1	100	50	177,6	1,377	47,8	72,2
60	102,5	0,669	70,1	100	60	167,1	1,044	50,9	72,5
75	89,9	0,337	73,8	100	75	147,7	0,687	56,6	76,7
90	77,3	0,169	77,5	100	90	134,5	0,453	60,4	78,0
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	340,0				-40	336,3			
0	331,6	2,621	2,5		0	330,6	1,483	1,7	
5	314,3	2,505	7,6	27,6	5	325,3	1,455	3,3	12,0
10	304,8	2,382	10,4	29,0	10	313,7	1,428	6,7	18,8

15	291,7	2,276	14,2	32,5	15	306,9	1,400	8,8	20,0
20	282,2	2,174	17,0	35,3	20	298,5	1,373	11,3	23,4
25	272,2	2,067	19,9	38,5	25	292,2	1,348	13,1	25,3
30	260,1	1,975	23,5	43,1	30	285,4	1,321	15,2	27,8
40	240,2	1,800	29,4	48,0	40	277,0	1,270	17,7	28,9
50	227,0	1,637	33,2	50,3	50	263,3	1,222	21,7	32,9
60	209,2	1,488	38,5	54,9	60	253,3	1,176	24,7	35,2
75	189,7	1,290	44,2	59,9	75	232,3	1,110	30,9	41,9
90	169,2	1,123	50,2	64,9	90	215,5	1,047	35,9	46,4

KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8			
0	327,9	1,019	2,3	
5	325,3	1,019	3,1	11,4
10	320,1	1,019	4,7	13,1
15	315,8	1,019	5,9	13,6
20	313,7	1,019	6,6	13,6
25	308,5	1,019	8,1	15,7
30	306,4	1,019	8,8	16,1
40	293,2	1,019	12,7	20,7
50	282,7	1,019	15,8	23,9
60	267,0	1,018	20,5	29,2
75	253,8	1,017	24,4	33,1
90	239,6	1,017	28,6	37,0

Xúc tác 10FTO/Ti

KI 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 1000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	339,5			
0	321,6	8,505	3,6		0	334,2	5,956	1,5	
5	238,1	7,230	28,7	100	5	303,8	5,261	10,5	36,7

10	212,8	6,138	36,2	100	10	276,4	4,642	18,6	51,3
15	195,5	5,210	41,4	100	15	245,4	4,096	27,7	66,9
20	167,6	4,449	49,8	100	20	233,9	3,638	31,1	62,5
25	155,0	3,776	53,5	100	25	216,0	3,196	36,4	67,9
30	138,2	3,206	58,6	100	30	201,8	2,832	40,6	69,2
40	118,8	2,323	64,4	100	40	181,3	2,215	46,6	72,3
50	96,2	1,674	71,2	100	50	167,6	1,725	50,6	71,1
60	78,8	1,213	76,4	100	60	150,3	1,343	55,7	73,0
75	57,8	0,742	82,7	100	75	127,2	0,926	62,5	75,6
90	36,8	0,459	89,0	100	90	106,7	0,640	68,6	77,1
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	337,4				-40	341,6			
0	327,4	2,933	3,0		0	337,4	2,305	1,2	
5	318,5	2,817	5,6	19,6	5	327,4	2,245	4,2	14,5
10	301,7	2,708	10,6	29,2	10	316,4	2,190	7,4	20,4
15	289,6	2,596	14,2	34,2	15	305,9	2,130	10,5	25,3
20	277,5	2,496	17,8	35,7	20	293,8	2,076	14,0	28,1
25	263,8	2,396	21,8	40,7	25	284,8	2,022	16,6	31,0
30	251,7	2,300	25,4	43,3	30	271,7	1,971	20,5	34,9
40	229,1	2,122	32,1	49,8	40	255,4	1,870	25,2	39,2
50	209,2	1,956	38,0	53,4	50	236,5	1,774	30,8	43,2
60	190,2	1,805	43,6	57,1	60	219,1	1,684	35,8	46,9
75	165,0	1,597	51,1	61,8	75	197,6	1,556	42,2	51,0
90	143,5	1,416	57,5	64,6	90	171,3	1,440	49,8	56,0
KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	343,2								
0	336,3	1,656	2,0						
5	332,7	1,652	3,1	10,7					
10	329,5	1,647	4,0	11,0					

15	321,6	1,643	6,3	15,2
20	313,7	1,638	8,6	17,2
25	301,1	1,634	12,3	22,9
30	292,2	1,629	14,9	25,4
40	275,4	1,620	19,8	30,7
50	259,1	1,611	24,5	34,4
60	239,6	1,603	30,2	39,5
75	222,3	1,590	35,2	42,6
90	198,1	1,577	42,3	47,5

Xúc tác 5CTO/Ti

KI 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 1000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8				-40	336,3			
0	328,5	9,541	2,2		0	330,6	7,689	1,7	
5	244,4	7,870	27,2	100	5	277,0	6,618	17,7	64,8
10	214,4	6,387	36,2	100	10	244,9	5,592	27,2	75,2
15	195,5	5,259	41,8	100	15	221,8	4,765	34,1	81,5
20	172,9	4,330	48,5	100	20	204,4	4,096	39,2	80,8
25	160,8	3,514	52,1	100	25	187,6	2,470	44,2	84,9
30	148,7	2,893	55,7	100	30	169,2	2,974	49,7	89,2
40	126,1	1,933	62,4	100	40	150,8	2,172	55,2	88,3
50	108,8	1,292	67,6	100	50	133,5	1,577	60,3	89,2
60	92,5	0,870	72,5	100	60	117,2	1,152	65,2	89,9
75	74,1	0,487	77,9	100	75	98,3	0,717	70,8	90,8
90	64,1	0,263	80,9	100	90	80,9	0,444	75,9	93,9
KI 2000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					KI 3000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	345,3			
0	335,3	5,060	2,1		0	336,9	1,942	2,4	
5	316,9	4,604	7,5	27,6	5	332,1	1,888	3,8	14,0
10	291,7	4,139	14,9	41,2	10	321,6	1,832	6,8	18,9

15	273,8	3,756	20,1	48,1	15	308,0	1,779	10,8	25,9
20	254,4	3,395	25,8	53,1	20	300,6	1,725	12,9	26,7
25	235,4	3,058	31,3	60,0	25	289,6	1,676	16,1	31,0
30	221,8	2,780	35,3	63,3	30	280,6	1,629	18,7	33,6
40	200,8	2,272	41,4	66,3	40	270,1	1,535	21,8	34,9
50	177,6	1,850	48,2	71,2	50	256,5	1,446	25,7	38,0
60	160,3	1,526	53,2	73,5	60	242,8	1,365	29,7	41,0
75	140,8	1,131	58,9	75,6	75	220,7	1,250	36,1	46,3
90	126,7	0,838	63,0	77,9	90	200,2	1,144	42,0	51,9

KI 4000 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,9			
0	331,6	1,498	1,6	
5	325,8	1,473	3,3	12,0
10	321,6	1,447	4,5	12,5
15	312,7	1,423	7,2	17,2
20	302,2	1,399	10,3	21,2
25	295,3	1,376	12,3	23,6
30	288,5	1,352	14,4	25,8
40	275,9	1,307	18,1	29,0
50	267,5	1,263	20,6	30,5
60	251,7	1,220	25,3	34,9
75	233,9	1,160	30,6	39,2
90	216,5	1,101	35,7	44,2

Phụ lục 3.32. Khảo sát nồng độ BQ trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở CA 50 mg/L, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L}/\text{min}$, pH = 3,8 và I = 318 lx.

Xúc tác Ti-a

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	343,2				-40	341,6			

0	335,3	15,493	2,3		0	330,0	6,104	3,4	
5	241,7	12,081	29,6	100	5	292,2	5,558	14,5	48,9
10	199,2	9,225	42,0	100	10	270,1	5,021	20,9	49,9
15	169,7	7,177	50,5	100	15	245,4	4,567	28,2	55,7
20	138,7	5,583	59,6	100	20	227,6	4,140	33,4	56,0
25	111,9	4,263	67,4	100	25	209,2	3,753	38,8	57,5
30	90,9	3,286	73,5	100	30	190,2	3,402	44,3	60,3
40	57,8	1,979	83,2	100	40	155,0	2,805	54,6	65,7
50	46,8	1,165	86,4	100	50	130,3	2,305	61,8	71,6
60	35,2	0,708	89,7	100	60	107,2	1,901	68,6	76,5
75	31,0	0,324	91,0	100	75	86,2	1,421	74,8	82,2
90	30,5	0,150	91,1	100	90	68,3	1,061	80,0	87,8
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	341,1				-40	336,3			
0	329,5	5,068	3,4		0	327,4	2,917	2,7	
5	300,6	4,670	11,9	40,1	5	315,8	2,793	6,1	20,6
10	279,6	4,274	18,0	43,0	10	300,6	2,666	10,6	25,3
15	259,6	3,936	23,9	47,3	15	286,4	2,541	14,8	29,4
20	239,1	3,614	29,9	50,2	20	273,8	2,432	18,6	31,2
25	221,8	3,317	35,0	51,9	25	264,9	2,318	21,3	31,5
30	211,3	3,046	38,1	51,8	30	253,3	2,213	24,7	33,6
40	178,2	2,586	47,8	57,4	40	228,6	2,020	32,0	38,5
50	155,0	2,173	54,5	63,2	50	210,7	1,841	37,3	43,2
60	138,2	1,832	59,5	66,3	60	195,5	1,681	41,9	46,7
75	114,0	1,428	66,6	73,2	75	169,7	1,466	49,5	54,5
90	89,9	1,104	73,7	80,8	90	149,8	1,276	55,5	60,9
BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	336,9								
0	326,9	2,235	3,0						
5	322,2	2,186	4,4	14,8					
10	311,6	2,135	7,5	17,8					

15	303,2	2,084	10,0	19,8
20	291,7	2,038	13,4	22,5
25	278,0	1,991	17,5	25,9
30	267,5	1,943	20,6	28,0
40	248,1	1,857	26,4	31,7
50	231,8	1,771	31,2	36,1
60	216,0	1,691	35,9	40,0
75	187,1	1,577	44,5	48,9
90	169,7	1,470	49,6	54,4

Xúc tác Ti-w

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	337,9			
0	327,9	7,858	1,7		0	330,0	7,207	2,3	
5	256,5	6,641	23,1	100	5	314,8	6,215	6,8	29,6
10	228,6	5,604	31,5	100	10	247,5	5,323	26,7	84,9
15	210,7	4,772	36,9	100	15	227,6	4,534	32,7	88,6
20	192,9	4,051	42,2	100	20	213,4	3,915	36,9	87,3
25	177,1	3,398	46,9	100	25	200,2	3,354	40,7	86,8
30	166,1	2,867	50,2	100	30	191,8	2,872	43,2	86,1
40	145,0	2,054	56,5	100	40	174,0	2,119	48,5	85,8
50	123,5	1,472	63,0	100	50	151,4	1,554	55,2	87,6
60	108,8	1,048	67,4	100	60	137,7	1,153	59,3	87,9
75	92,0	0,633	72,4	100	75	114,0	0,722	66,3	91,5
90	75,7	0,381	77,3	100	90	96,7	0,456	71,4	92,3
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,3				-40	340,5			
0	327,4	5,730	2,7		0	331,6	4,668	2,6	
5	305,3	4,955	9,2	39,8	5	319,0	4,020	6,3	27,3
10	255,4	4,313	24,1	76,4	10	267,5	3,476	21,5	68,1

15	240,2	3,725	28,6	77,6	15	258,0	2,997	24,2	65,7
20	228,1	3,217	32,2	76,3	20	253,8	2,577	25,5	60,3
25	222,3	2,794	33,9	72,2	25	247,5	2,216	27,3	58,2
30	212,3	2,400	36,9	73,4	30	237,5	1,916	30,2	60,2
40	191,3	1,800	43,1	76,3	40	223,9	1,417	34,3	60,6
50	178,2	1,349	47,0	74,7	50	210,2	1,054	38,3	60,8
60	162,9	1,007	51,6	76,5	60	203,9	0,784	40,1	59,5
75	145,6	0,652	56,7	78,3	75	190,8	0,498	44,0	60,7
90	128,8	0,420	61,7	79,8	90	167,6	0,317	50,8	65,7

BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	337,4			
0	329,0	4,532	2,5	
5	312,7	3,801	7,3	31,6
10	273,8	3,172	18,8	59,8
15	265,4	2,665	21,3	57,9
20	257,0	2,224	23,8	56,5
25	251,2	1,844	25,5	54,4
30	245,9	1,549	27,1	54,0
40	236,0	1,086	30,1	53,2
50	224,4	0,757	33,5	53,2
60	216,5	0,531	35,8	53,2
75	207,6	0,310	38,5	53,1
90	194,4	0,181	42,4	54,8

Xúc tác ATO

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,3				-40	341,1			
0	325,3	1,969	3,3		0	332,1	0,942	2,6	
30	268,0	1,646	20,3	100	30	298,0	0,875	12,6	62,2

60	221,2	1,374	34,2	100	60	278,0	0,810	18,5	54,0
90	187,6	1,148	44,2	100	90	251,2	0,750	26,3	59,6
120	158,7	0,956	52,8	100	120	234,4	0,696	31,3	59,2
150	131,4	0,795	60,9	100	150	211,8	0,644	37,9	62,2
180	108,3	0,667	67,8	100	180	189,7	0,595	44,4	65,4
210	86,7	0,555	74,2	100	210	178,2	0,552	47,8	64,4
240	73,0	0,464	78,3	100	240	161,3	0,512	52,7	67,3
270	58,9	0,386	82,5	100	270	146,1	0,475	57,2	69,3
315	43,6	0,295	87,0	100	315	124,0	0,424	63,6	73,1
360	37,3	0,225	88,9	100	360	106,2	0,378	68,9	77,5
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,9				-40	336,9			
0	326,9	0,581	3,0		0	328,5	0,414	2,5	
30	301,7	0,557	10,5	51,5	30	310,6	0,414	7,8	38,4
60	285,9	0,535	15,1	44,2	60	298,5	0,414	11,4	33,3
90	269,1	0,513	20,1	45,5	90	285,9	0,414	15,1	34,2
120	253,3	0,492	24,8	47,0	120	277,5	0,414	17,6	33,4
150	243,3	0,471	27,8	45,6	150	264,9	0,414	21,4	35,1
180	229,1	0,452	32,0	47,2	180	254,9	0,414	24,3	35,9
210	216,0	0,433	35,9	48,3	210	238,1	0,414	29,3	39,5
240	207,1	0,415	38,5	49,2	240	225,5	0,414	33,1	42,2
270	193,9	0,398	42,4	51,4	270	217,6	0,414	35,4	42,9
315	175,5	0,375	47,9	55,0	315	193,4	0,414	42,6	48,9
360	151,4	0,351	55,1	61,9	360	175,0	0,414	48,0	54,0
BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	335,8								
0	326,4	0,367	2,8						
30	316,4	0,367	5,8	28,5					
60	303,2	0,367	9,7	28,4					

90	291,7	0,367	13,1	29,7
120	282,7	0,367	15,8	29,9
150	273,3	0,367	18,6	30,6
180	261,7	0,367	22,1	32,5
210	251,2	0,367	25,2	33,9
240	240,7	0,367	28,3	36,2
270	229,1	0,367	31,8	38,5
315	210,7	0,367	37,2	42,8
360	191,8	0,367	42,9	48,2

Xúc tác 33ATO/Ti

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	335,8			
0	335,3	10,484	2,1		0	325,3	4,965	3,1	
5	248,6	8,403	27,5	100	5	286,9	4,398	14,6	53,0
10	220,2	6,611	35,7	100	10	262,8	3,865	21,8	60,9
15	192,9	5,288	43,7	100	15	241,7	3,428	28,0	64,1
20	177,6	4,247	48,2	100	20	231,8	3,039	31,0	64,3
25	165,0	3,342	51,8	100	25	221,8	2,677	34,0	65,5
30	156,1	2,651	54,4	100	30	210,7	2,363	37,2	68,4
40	133,0	1,668	61,2	100	40	192,9	1,850	42,6	69,6
50	116,1	1,050	66,1	100	50	179,2	1,442	46,6	70,5
60	102,5	0,669	70,1	100	60	163,4	1,129	51,3	73,2
75	89,9	0,337	73,8	100	75	141,9	0,780	57,7	78,3
90	77,3	0,169	77,5	100	90	127,2	0,538	62,1	80,2
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,3				-40	336,3			
0	326,4	4,425	2,7		0	327,9	3,489	2,5	
5	291,1	3,875	13,2	48,0	5	302,7	3,113	10,0	36,4
10	267,0	3,356	20,4	57,0	10	280,1	2,787	16,7	46,8

15	254,4	2,936	24,1	55,2	15	265,4	2,480	21,1	48,3
20	244,9	2,568	27,0	56,0	20	258,6	2,211	23,1	48,0
25	236,0	2,224	29,6	57,1	25	250,7	1,979	25,5	49,1
30	228,6	1,945	31,8	58,4	30	244,9	1,765	27,2	49,9
40	212,3	1,474	36,7	59,9	40	232,3	1,409	30,9	50,6
50	200,2	1,111	40,3	60,9	50	221,2	1,120	34,2	51,8
60	190,8	0,848	43,1	61,5	60	210,7	0,890	37,3	53,3
75	174,5	0,562	48,0	65,0	75	192,3	0,633	42,8	58,0
90	159,8	0,373	52,4	67,6	90	177,1	0,451	47,3	61,1

BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6			
0	332,7	2,908	2,9	
5	311,6	2,633	9,0	33,0
10	298,5	2,391	12,9	36,1
15	285,9	2,163	16,6	37,9
20	274,3	1,957	19,9	41,4
25	265,9	1,770	22,4	43,2
30	261,7	1,604	23,6	43,4
40	250,7	1,313	26,8	43,9
50	238,1	1,078	30,5	46,2
60	229,1	0,882	33,1	47,3
75	214,9	0,656	37,3	50,5
90	198,7	0,487	42,0	54,3

Xúc tác 10FTO/Ti

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	335,3			
0	321,6	8,505	3,6		0	323,2	5,190	3,6	
5	238,1	7,230	28,7	100	5	270,1	4,585	19,4	67,8

10	212,8	6,138	36,2	100	10	249,1	3,989	25,7	71,0
15	195,5	5,210	41,4	100	15	233,9	3,495	30,3	73,0
20	167,6	4,449	49,8	100	20	220,2	3,083	34,3	69,0
25	155,0	3,776	53,5	100	25	210,7	2,689	37,1	69,4
30	138,2	3,206	58,6	100	30	198,7	2,367	40,8	69,6
40	118,8	2,323	64,4	100	40	181,3	1,825	45,9	71,3
50	96,2	1,674	71,2	100	50	170,8	1,395	49,1	68,9
60	78,8	1,213	76,4	100	60	158,2	1,078	52,8	69,2
75	57,8	0,742	82,7	100	75	132,4	0,725	60,5	73,2
90	36,8	0,459	89,0	100	90	114,0	0,492	66,0	74,2
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	337,9			
0	330,6	4,503	3,5		0	329,5	4,301	2,5	
5	282,7	3,978	17,5	61,0	5	288,0	3,763	14,8	51,5
10	266,4	3,477	22,2	61,4	10	272,8	3,312	19,3	53,2
15	250,7	3,068	26,8	64,8	15	259,6	2,874	23,2	55,9
20	240,7	2,707	29,8	59,8	20	251,7	2,529	25,5	51,3
25	229,7	2,367	33,0	61,6	25	241,2	2,200	28,6	53,4
30	221,2	2,083	35,4	60,5	30	228,6	1,932	32,3	55,2
40	208,1	1,614	39,3	61,0	40	215,5	1,475	36,2	56,3
50	196,0	1,239	42,8	60,1	50	202,3	1,126	40,1	56,4
60	182,4	0,960	46,8	61,2	60	191,3	0,866	43,4	56,8
75	167,1	0,654	51,2	62,0	75	179,7	0,578	46,8	56,6
90	143,5	0,445	58,1	65,3	90	164,0	0,389	51,5	57,9
BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	334,8								
0	322,2	3,593	3,8						
5	298,5	3,206	10,8	37,8					
10	280,6	2,834	16,2	44,6					

15	269,1	2,516	19,6	47,4
20	261,2	2,248	22,0	44,2
25	249,6	1,996	25,4	47,5
30	241,2	1,779	27,9	47,7
40	224,9	1,396	32,8	50,9
50	213,9	1,107	36,1	50,7
60	202,9	0,873	39,4	51,6
75	191,8	0,613	42,7	51,6
90	180,3	0,430	46,2	51,9

Xúc tác 5CTO/Ti

BQ 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 50 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8				-40	339,5			
0	328,5	9,541	2,2		0	330,0	4,147	2,8	
5	244,4	7,870	27,2	100	5	286,4	3,844	15,6	57,4
10	214,4	6,387	36,2	100	10	271,7	3,551	20,0	55,2
15	195,5	5,259	41,8	100	15	252,8	3,271	25,5	61,1
20	172,9	4,330	48,5	100	20	241,7	3,035	28,8	59,3
25	160,8	3,514	52,1	100	25	232,3	2,796	31,6	60,6
30	148,7	2,893	55,7	100	30	217,6	2,593	35,9	64,5
40	126,1	1,933	62,4	100	40	199,7	2,213	41,2	65,9
50	108,8	1,292	67,6	100	50	173,4	1,888	48,9	72,4
60	92,5	0,870	72,5	100	60	157,1	1,616	53,7	74,1
75	74,1	0,487	77,9	100	75	132,4	1,278	61,0	78,3
90	64,1	0,263	80,9	100	90	111,9	1,009	67,0	82,8
BQ 100 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					BQ 150 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,3				-40	336,3			
0	325,3	2,875	3,3		0	328,5	3,002	2,3	
5	295,9	2,659	12,0	44,2	5	308,0	2,699	8,4	31,0
10	283,3	2,464	15,8	43,7	10	293,8	2,404	12,7	35,0

15	273,8	2,267	18,6	44,5	15	284,8	2,151	15,3	36,6
20	264,3	2,104	21,4	44,1	20	275,9	1,931	18,0	37,0
25	258,6	1,945	23,1	44,4	25	268,0	1,728	20,3	39,0
30	244,9	1,797	27,2	48,8	30	258,6	1,549	23,1	41,5
40	229,1	1,539	31,9	51,0	40	243,8	1,244	27,5	44,0
50	218,6	1,318	35,0	51,8	50	233,3	0,991	30,6	45,3
60	209,2	1,129	37,8	52,2	60	228,1	0,798	32,2	44,4
75	190,8	0,894	43,3	55,5	75	216,0	0,571	35,8	45,9
90	170,3	0,705	49,4	61,0	90	203,4	0,412	39,5	48,9

BQ 200 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8			
0	325,8	2,489	3,0	
5	307,4	2,255	8,5	31,0
10	298,0	2,022	11,3	31,2
15	290,1	1,824	13,6	32,6
20	282,2	1,654	16,0	32,9
25	275,4	1,491	18,0	34,5
30	265,9	1,350	20,8	37,4
40	254,4	1,095	24,3	38,8
50	243,8	0,894	27,4	40,5
60	238,6	0,727	29,0	40,0
75	227,6	0,539	32,2	41,4
90	218,6	0,394	34,9	43,1

Phụ lục 3.33. Khảo sát nồng độ SA trên các xúc tác Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti ở CA 50 mg/L, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L}/\text{min}$, pH = 3,8 và I = 318 lx.

Xúc tác Ti-a

SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	343,2				-40	343,2			
0	335,3	15,493	2,3		0	337,9	5,238	1,5	

5	241,7	12,081	29,6	100	5	292,2	4,868	14,9	50,3
10	199,2	9,225	42,0	100	10	268,0	4,502	21,9	52,2
15	169,7	7,177	50,5	100	15	251,2	4,163	26,8	53,0
20	138,7	5,583	59,6	100	20	232,8	3,861	32,2	54,0
25	111,9	4,263	67,4	100	25	211,3	3,561	38,4	57,0
30	90,9	3,286	73,5	100	30	195,0	3,293	43,2	58,8
40	57,8	1,979	83,2	100	40	172,9	2,825	49,6	59,7
50	46,8	1,165	86,4	100	50	149,3	2,416	56,5	65,4
60	35,2	0,708	89,7	100	60	123,0	2,078	64,2	71,5
75	31,0	0,324	91,0	100	75	97,2	1,642	71,7	78,8
90	30,5	0,150	91,1	100	90	59,9	1,301	82,5	90,6
SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	347,4				-40	340,0			
0	340,5	4,256	2,0		0	327,9	2,900	3,6	
5	305,3	3,994	12,1	40,9	5	307,4	2,795	9,6	32,4
10	286,9	3,729	17,4	41,5	10	292,2	2,689	14,1	33,5
15	269,1	3,497	22,5	44,6	15	281,2	2,588	17,3	34,3
20	251,2	3,280	27,7	46,5	20	271,7	2,493	20,1	33,7
25	234,4	3,062	32,5	48,3	25	260,1	2,400	23,5	34,9
30	222,8	2,865	35,9	48,8	30	246,5	2,308	27,5	37,4
40	197,1	2,523	43,3	52,0	40	223,9	2,140	34,2	41,1
50	181,8	2,209	47,7	55,2	50	202,9	1,981	40,3	46,7
60	164,0	1,934	52,8	58,8	60	185,5	1,834	45,4	50,6
75	126,7	1,588	63,5	69,9	75	157,7	1,636	53,6	59,0
90	98,3	1,302	71,7	78,7	90	135,1	1,460	60,3	66,2
SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	342,6								
0	334,2	2,585	2,5						
5	320,1	2,501	6,6	22,3					
10	306,4	2,418	10,6	25,2					
15	299,0	2,342	12,7	25,2					

20	288,5	2,265	15,8	26,5
25	274,3	2,192	19,9	29,6
30	264,9	2,120	22,7	30,9
40	243,3	1,982	29,0	34,9
50	222,8	1,855	35,0	40,5
60	203,4	1,736	40,6	45,3
75	182,4	1,570	46,8	51,4
90	159,8	1,419	53,4	58,6

Xúc tác Ti-w

SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	333,2			
0	327,9	7,858	1,7		0	325,3	7,251	2,4	
5	256,5	6,641	23,1	100	5	267,5	6,196	19,7	85,2
10	228,6	5,604	31,5	100	10	236,5	5,271	29,0	92,1
15	210,7	4,772	36,9	100	15	218,6	4,484	34,4	93,3
20	192,9	4,051	42,2	100	20	201,8	3,837	39,4	93,4
25	177,1	3,398	46,9	100	25	185,5	3,264	44,3	94,4
30	166,1	2,867	50,2	100	30	173,4	2,777	47,9	95,4
40	145,0	2,054	56,5	100	40	157,1	2,021	52,8	93,5
50	123,5	1,472	63,0	100	50	135,1	1,463	59,5	94,4
60	108,8	1,048	67,4	100	60	120,3	1,065	63,9	94,8
75	92,0	0,633	72,4	100	75	102,0	0,659	69,4	95,8
90	75,7	0,381	77,3	100	90	87,8	0,407	73,7	95,3

SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8				-40	330,6			
0	328,5	5,824	2,2		0	323,2	4,341	2,2	
5	281,7	5,163	16,1	69,6	5	288,5	3,936	12,7	54,9
10	259,1	4,552	22,8	72,5	10	265,4	3,575	19,7	62,6

15	237,5	3,992	29,3	79,4	15	250,7	3,247	24,2	65,6
20	226,0	3,538	32,7	77,5	20	240,2	2,960	27,3	64,8
25	207,1	3,119	38,3	81,7	25	227,0	2,679	31,3	66,7
30	197,1	2,750	41,3	82,2	30	217,0	2,434	34,3	68,4
40	174,0	2,152	48,2	85,3	40	196,0	2,015	40,7	72,0
50	154,5	1,665	54,0	85,7	50	176,1	1,668	46,7	74,2
60	137,2	1,300	59,2	87,8	60	159,8	1,381	51,7	76,7
75	120,3	0,897	64,2	88,6	75	144,0	1,037	56,4	77,9
90	102,0	0,617	69,6	90,1	90	120,9	0,778	63,4	82,0

SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	330,0			
0	320,6	3,402	2,9	
5	308,5	3,198	6,5	28,2
10	285,9	2,991	13,4	42,5
15	268,0	2,814	18,8	51,0
20	254,4	2,644	22,9	54,3
25	245,9	2,470	25,5	54,3
30	235,4	2,321	28,7	57,1
40	217,0	2,045	34,2	60,6
50	194,4	1,795	41,1	65,2
60	178,7	1,578	45,9	68,0
75	157,7	1,303	52,2	72,1
90	134,0	1,077	59,4	76,8

Xúc tác ATO

SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	336,3				-40	334,8			
0	325,3	1,969	3,3		0	326,4	0,928	2,5	
30	268,0	1,646	20,3	100	30	293,8	0,858	12,2	60,3

60	221,2	1,374	34,2	100	60	267,0	0,792	20,3	59,2
90	187,6	1,148	44,2	100	90	246,5	0,731	26,4	59,6
120	158,7	0,956	52,8	100	120	227,6	0,675	32,0	60,6
150	131,4	0,795	60,9	100	150	209,7	0,622	37,4	61,3
180	108,3	0,667	67,8	100	180	191,3	0,576	42,9	63,2
210	86,7	0,555	74,2	100	210	177,6	0,530	46,9	63,2
240	73,0	0,464	78,3	100	240	158,2	0,491	52,7	67,4
270	58,9	0,386	82,5	100	270	141,4	0,453	57,8	70,0
315	43,6	0,295	87,0	100	315	121,4	0,401	63,7	73,2
360	37,3	0,225	88,9	100	360	109,3	0,356	67,3	75,8
SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	331,6				-40	339,5			
0	328,5	0,713	1,0		0	335,3	0,477	1,2	
30	309,5	0,685	6,7	32,8	30	328,5	0,477	3,3	16,0
60	284,3	0,658	14,3	41,7	60	320,1	0,477	5,7	16,7
90	263,8	0,632	20,4	46,2	90	305,3	0,477	10,1	22,8
120	250,2	0,608	24,6	46,5	120	290,1	0,477	14,6	27,6
150	228,6	0,584	31,1	51,0	150	276,4	0,477	18,6	30,5
180	213,4	0,561	35,7	52,6	180	262,2	0,477	22,8	33,6
210	200,2	0,538	39,6	53,4	210	248,6	0,477	26,8	36,1
240	186,0	0,517	43,9	56,1	240	234,4	0,477	31,0	39,5
270	165,0	0,497	50,2	60,9	270	214,4	0,477	36,8	44,7
315	141,4	0,469	57,4	65,9	315	193,9	0,477	42,9	49,3
360	124,6	0,441	62,4	70,2	360	166,6	0,476	50,9	57,3
SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	343,7								
0	336,9	0,343	2,0						
30	336,3	0,343	2,1	10,5					
60	333,7	0,343	2,9	8,5					

90	325,8	0,343	5,2	11,8
120	315,8	0,343	8,1	15,3
150	301,1	0,343	12,4	20,3
180	292,2	0,343	15,0	22,1
210	284,8	0,343	17,1	23,1
240	271,2	0,343	21,1	27,0
270	256,5	0,343	25,4	30,8
315	240,7	0,343	30,0	34,4
360	218,1	0,343	36,5	41,1

Xúc tác 33ATO/Ti

SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	345,3			
0	335,3	10,484	2,1		0	336,9	7,826	2,4	
5	248,6	8,403	27,5	100	5	284,3	6,484	17,7	64,3
10	220,2	6,611	35,7	100	10	259,1	5,363	25,0	69,9
15	192,9	5,288	43,7	100	15	240,2	4,451	30,4	69,6
20	177,6	4,247	48,2	100	20	219,1	3,681	36,5	75,9
25	165,0	3,342	51,8	100	25	201,8	3,066	41,6	80,2
30	156,1	2,651	54,4	100	30	189,7	2,536	45,1	82,7
40	133,0	1,668	61,2	100	40	169,7	1,735	50,8	83,1
50	116,1	1,050	66,1	100	50	152,9	1,195	55,7	84,3
60	102,5	0,669	70,1	100	60	144,5	0,817	58,1	83,0
75	89,9	0,337	73,8	100	75	134,5	0,470	61,0	82,7
90	77,3	0,169	77,5	100	90	121,9	0,266	64,7	83,5
SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8				-40	336,9			
0	326,9	4,107	2,7		0	328,5	2,607	2,5	
5	306,9	3,759	8,6	31,4	5	315,8	2,515	6,2	22,7
10	279,6	3,410	16,7	46,9	10	300,1	2,423	10,9	30,6

15	269,1	3,103	19,9	45,5	15	293,2	2,331	12,9	29,6
20	257,5	2,833	23,3	48,4	20	281,7	2,250	16,4	34,0
25	245,4	2,583	26,9	51,9	25	275,4	2,168	18,3	35,2
30	232,3	2,342	30,8	56,6	30	263,3	2,085	21,8	40,1
40	207,1	1,950	38,3	62,7	40	237,5	1,938	29,5	48,2
50	191,8	1,609	42,9	64,9	50	217,6	1,801	35,4	53,6
60	175,5	1,344	47,7	68,1	60	199,7	1,673	40,7	58,1
75	159,2	1,013	52,6	71,3	75	175,5	1,496	47,9	64,9
90	145,0	0,765	56,8	73,3	90	162,4	1,339	51,8	66,9

SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$

t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	340,0			
0	334,8	1,777	1,5	
5	326,4	1,759	4,0	14,6
10	324,3	1,741	4,6	13,0
15	317,4	1,723	6,6	15,2
20	307,4	1,707	9,6	19,9
25	297,5	1,690	12,5	24,1
30	288,0	1,672	15,3	28,1
40	272,8	1,640	19,8	32,3
50	252,3	1,606	25,8	39,0
60	234,4	1,575	31,1	44,3
75	209,7	1,528	38,3	52,0
90	198,7	1,483	41,6	53,7

Xúc tác 10FTO/Ti

SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	333,7				-40	340,5			
0	321,6	8,505	3,6		0	334,2	5,368	1,9	
5	238,1	7,230	28,7	100	5	297,5	4,818	12,7	44,2

10	212,8	6,138	36,2	100	10	274,3	4,320	19,4	53,7
15	195,5	5,210	41,4	100	15	249,1	3,874	26,9	64,8
20	167,6	4,449	49,8	100	20	236,5	3,494	30,6	61,4
25	155,0	3,776	53,5	100	25	221,8	3,133	34,9	65,1
30	138,2	3,206	58,6	100	30	207,6	2,809	39,0	66,6
40	118,8	2,323	64,4	100	40	183,9	2,259	46,0	71,4
50	96,2	1,674	71,2	100	50	166,6	1,827	51,1	71,8
60	78,8	1,213	76,4	100	60	150,8	1,469	55,7	72,9
75	57,8	0,742	82,7	100	75	128,8	1,059	62,2	75,2
90	36,8	0,459	89,0	100	90	104,6	0,769	69,3	77,9
SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	337,4				-40	336,3			
0	331,6	2,225	1,7		0	332,1	1,492	1,3	
5	319,0	2,207	5,5	19,0	5	328,5	1,492	2,3	8,2
10	308,5	2,188	8,6	23,7	10	317,4	1,491	5,6	15,5
15	295,9	2,170	12,3	29,7	15	310,6	1,491	7,7	18,5
20	284,8	2,152	15,6	31,3	20	303,8	1,491	9,7	19,5
25	278,0	2,134	17,6	32,9	25	295,3	1,490	12,2	22,8
30	265,4	2,116	21,3	36,4	30	289,6	1,490	13,9	23,7
40	244,9	2,082	27,4	42,6	40	275,9	1,489	18,0	27,9
50	222,8	2,048	34,0	47,7	50	261,7	1,488	22,2	31,2
60	203,9	2,015	39,6	51,8	60	243,3	1,487	27,7	36,2
75	174,0	1,964	48,4	58,6	75	221,8	1,486	34,1	41,2
90	144,0	1,916	57,3	64,4	90	198,7	1,485	40,9	46,0
SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	342,1								
0	335,3	1,064	2,0						
5	334,8	1,064	2,2	7,5					
10	330,0	1,064	3,5	9,8					

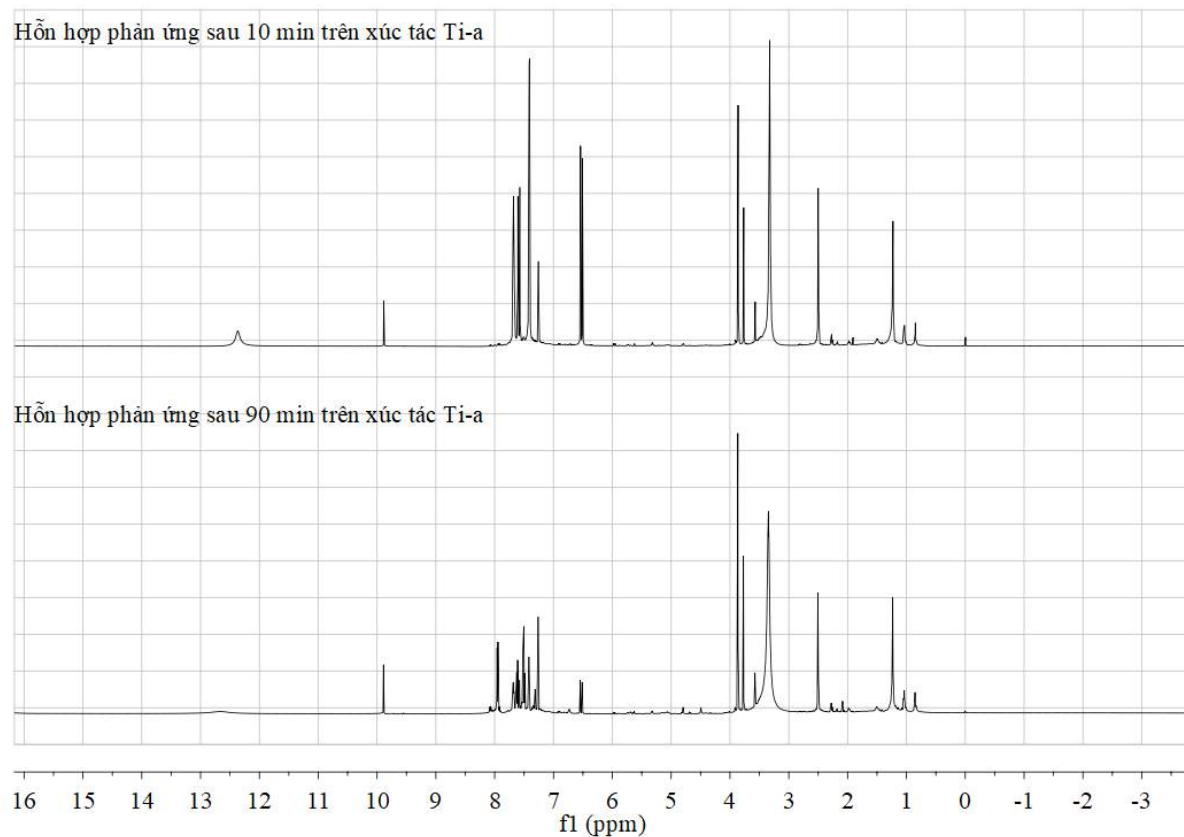
15	325,3	1,064	4,9	11,9
20	319,5	1,064	6,6	13,3
25	313,7	1,064	8,3	15,5
30	309,5	1,064	9,5	16,3
40	302,2	1,064	11,7	18,1
50	292,7	1,063	14,4	20,3
60	278,0	1,063	18,7	24,5
75	258,0	1,063	24,6	29,7
90	241,2	1,063	29,5	33,1

Xúc tác 5CTO/Ti

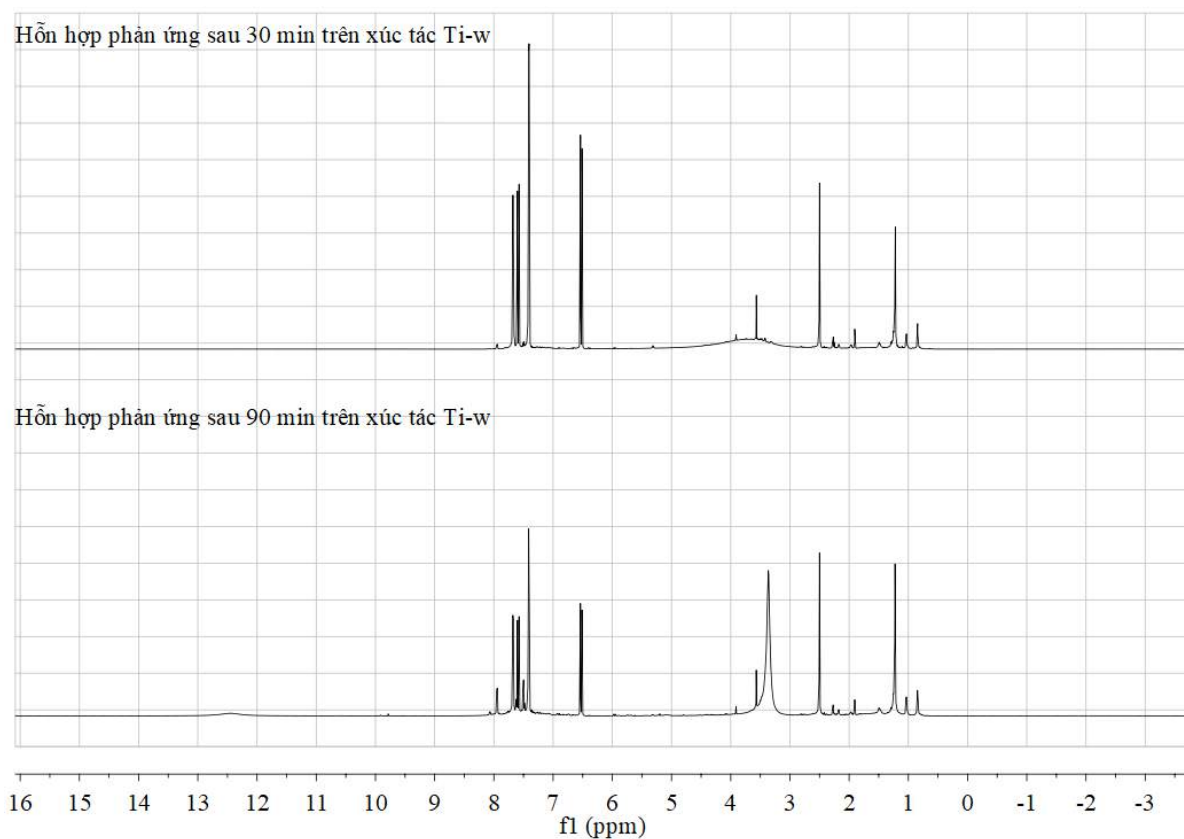
SA 0 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 10 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	335,8				-40	339,0			
0	328,5	9,541	2,2		0	333,7	5,668	1,9	
5	244,4	7,870	27,2	100	5	301,1	5,062	12,7	41,0
10	214,4	6,387	36,2	100	10	282,2	4,535	19,4	46,3
15	195,5	5,259	41,8	100	15	261,2	4,022	26,9	54,9
20	172,9	4,330	48,5	100	20	239,1	3,611	30,6	60,7
25	160,8	3,514	52,1	100	25	219,7	3,222	34,9	67,5
30	148,7	2,893	55,7	100	30	206,5	2,863	39,0	70,1
40	126,1	1,933	62,4	100	40	182,4	2,293	46,0	74,0
50	108,8	1,292	67,6	100	50	164,0	1,826	51,1	76,4
60	92,5	0,870	72,5	100	60	148,7	1,469	55,7	77,5
75	74,1	0,487	77,9	100	75	125,1	1,043	62,2	81,0
90	64,1	0,263	80,9	100	90	111,4	0,743	69,3	83,0
SA 20 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$					SA 30 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$				
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %	t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %
-40	342,6				-40	342,1			
0	336,9	3,951	1,7		0	333,2	1,404	1,3	
5	322,2	3,661	5,5	22,0	5	327,4	1,404	2,3	15,8
10	301,7	3,390	8,6	33,1	10	320,1	1,404	5,6	17,8

15	284,8	3,138	12,3	40,4	15	314,3	1,404	7,7	19,5
20	270,6	2,914	15,6	43,3	20	305,3	1,404	9,7	22,2
25	254,9	2,698	17,6	49,2	25	299,6	1,403	12,2	23,9
30	242,3	2,498	21,3	52,6	30	292,2	1,403	13,9	26,2
40	217,0	2,147	27,4	58,7	40	282,2	1,403	18,0	28,0
50	199,7	1,840	34,0	61,7	50	265,9	1,402	22,2	32,9
60	186,0	1,582	39,6	63,1	60	254,9	1,402	27,7	35,2
75	166,1	1,255	48,4	66,1	75	227,0	1,401	34,1	43,2
90	140,8	1,001	57,3	72,8	90	206,0	1,401	40,9	49,2
SA 40 μM và $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$									
t, min	CA, μM	r, $\mu\text{M}/\text{min}$	X, %	D, %					
-40	337,9								
0	329,0	1,055	2,0						
5	328,5	1,055	2,2	10,3					
10	324,3	1,055	3,5	11,2					
15	320,6	1,055	4,9	12,3					
20	317,4	1,054	6,6	12,5					
25	309,0	1,054	8,3	16,4					
30	302,7	1,054	9,5	18,7					
40	294,8	1,054	11,7	20,4					
50	286,9	1,054	14,4	22,3					
60	273,8	1,054	18,7	26,2					
75	257,0	1,053	24,6	30,7					
90	233,9	1,053	29,5	38,1					

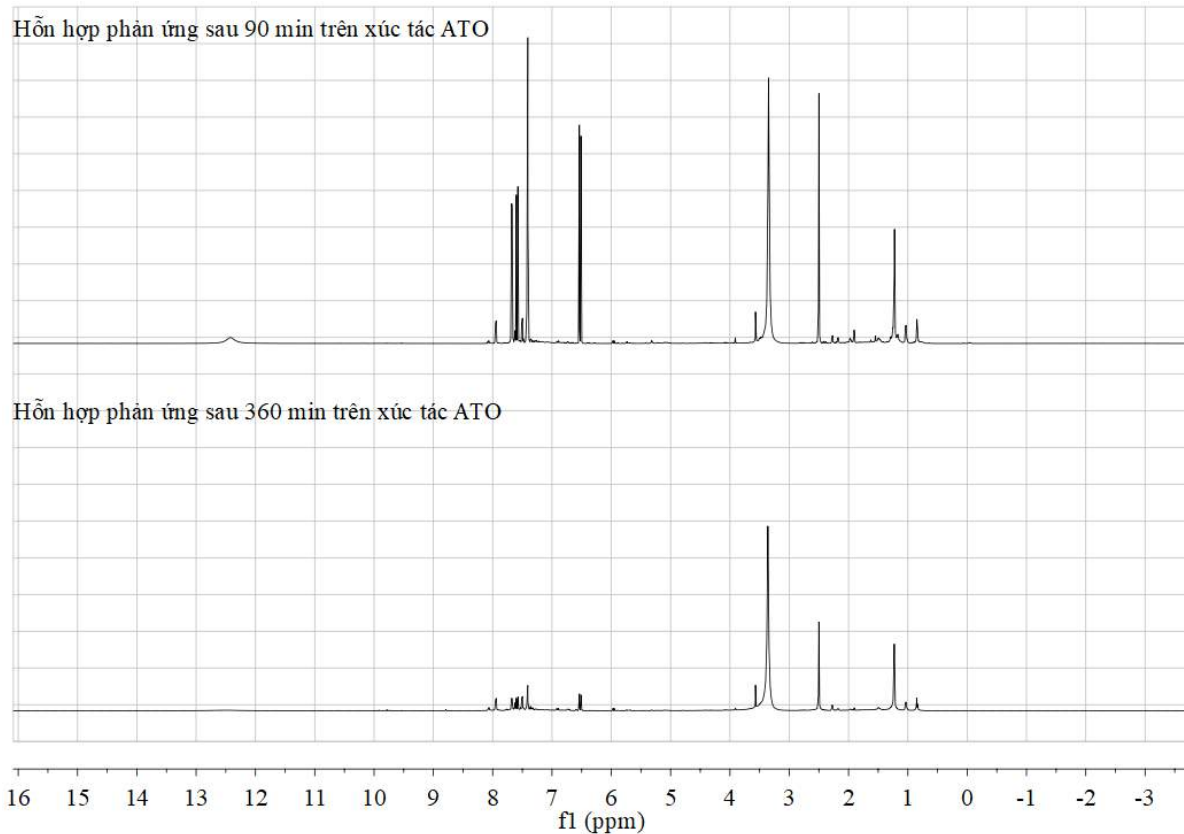
Phụ lục 3.34. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác Ti-a.



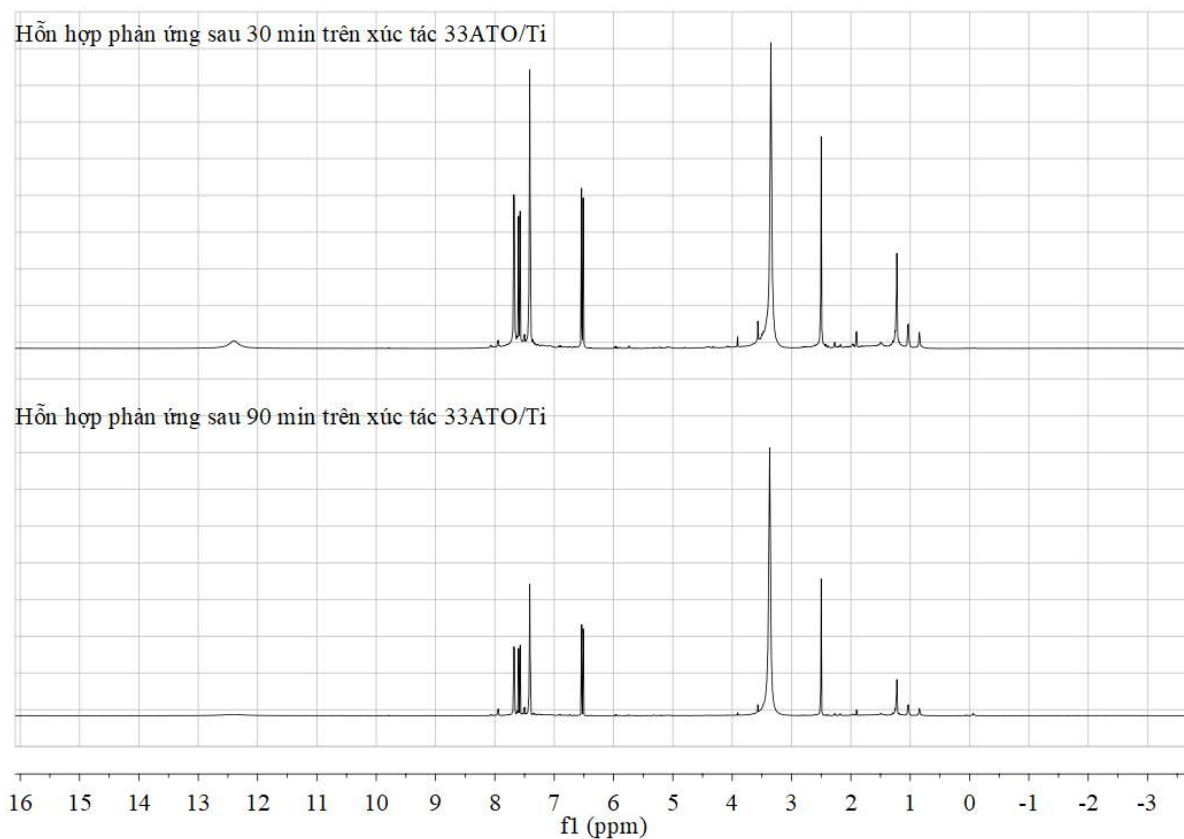
Phụ lục 3.35. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác Ti-w.



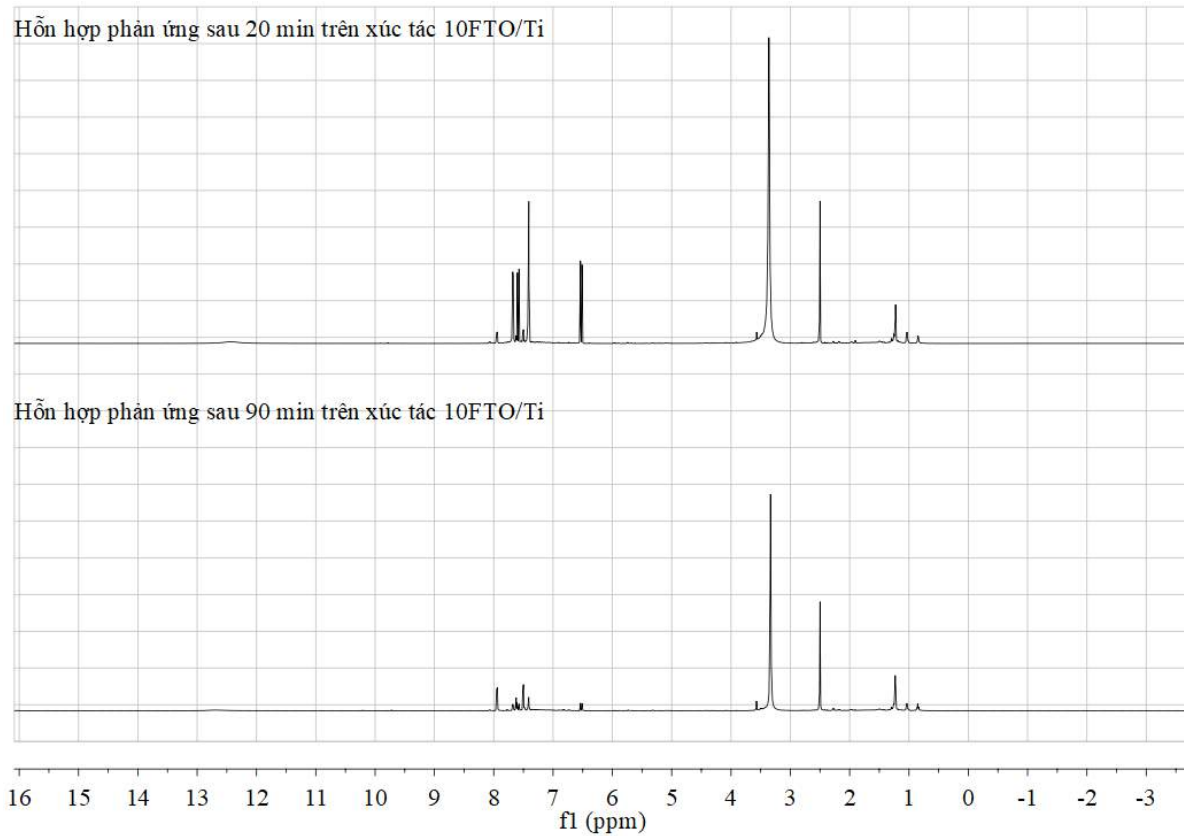
Phụ lục 3.36. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác ATO.



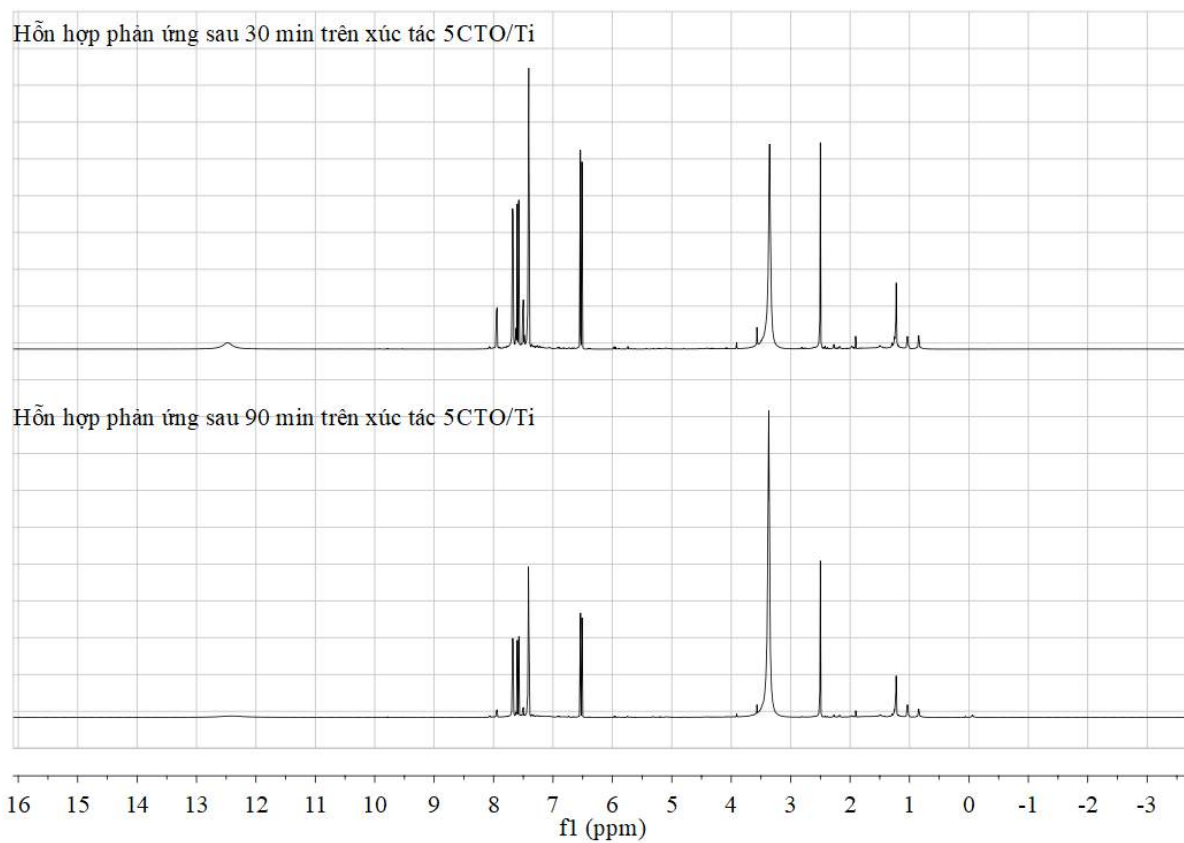
Phụ lục 3.37. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác 33ATO/Ti.



Phụ lục 3.38. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác 10FTO/Ti.



Phụ lục 3.39. Sản phẩm của hỗn hợp phản ứng trên xúc tác 5CTO/Ti.



Phụ lục 3.40. Thí nghiệm khảo sát động học của các xúc tác: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H_2O_2}, \mu M$	$C_{O_2O_2}, \mu M$	$C_{h^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-a									
1	37,2	256,3	1544,7	56,0	57,8	57,8	2,636	2,583	2,1
2	57,4	256,3	1927,5	69,8	72,2	72,2	3,956	3,211	23,2
3	41,2	256,3	2073,5	75,1	77,6	77,6	1,972	2,721	-27,5
4	67,6	256,3	2451,0	88,8	91,8	91,8	3,782	3,484	8,6
5	46,6	256,3	2639,5	95,6	98,8	98,8	2,233	2,895	-22,9
6	195,9	256,3	1885,1	68,3	70,6	70,6	8,355	5,919	41,2
7	165,5	256,3	2158,7	78,2	80,8	80,8	6,487	5,445	19,1
8	145,3	256,3	2341,2	84,8	87,7	87,7	4,943	5,103	-3,1
9	118,9	256,3	2578,3	93,4	96,5	96,5	3,837	4,620	-16,9
10	79,7	256,3	2931,0	106,2	109,8	109,8	2,281	3,785	-39,7
11	299,3	256,3	1514,5	54,9	56,7	56,7	9,599	7,298	31,5
12	267,6	256,3	1800,3	65,2	67,4	67,4	8,079	6,910	16,9
13	243,2	256,3	2019,2	73,1	75,6	75,6	6,905	6,594	4,7
14	214,2	256,3	2280,7	82,6	85,4	85,4	5,794	6,192	-6,4
15	186,5	256,3	2530,0	91,6	94,7	94,7	4,831	5,781	-16,4
16	143,2	256,3	2919,2	105,7	109,3	109,3	3,454	5,071	-31,9
17	433,8	256,3	948,7	34,4	35,5	35,5	9,829	8,728	12,6
18	384,5	256,3	1392,7	50,4	52,1	52,1	8,748	8,257	6,0
19	356,1	256,3	1648,1	59,7	61,7	61,7	7,735	7,959	-2,8

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-a									
20	320,3	256,3	1970,4	71,4	73,8	73,8	6,839	7,559	-9,5
21	294,6	256,3	2201,4	79,7	82,4	82,4	6,047	7,255	-16,7
22	268,2	256,3	2438,6	88,3	91,3	91,3	5,370	6,928	-22,5
23	229,7	256,3	2785,2	100,9	104,3	104,3	4,198	6,416	-34,6
24	250,7	231,3	730,1	26,4	27,3	27,3	7,457	5,993	24,4
25	225,7	231,3	955,1	34,6	35,8	35,8	6,380	5,706	11,8
26	195,3	231,3	1228,8	44,5	46,0	46,0	5,474	5,321	2,9
27	183,1	231,3	1338,2	48,5	50,1	50,1	4,696	5,156	-8,9
28	160,1	231,3	1545,0	56,0	57,9	57,9	4,006	4,827	-17,0
29	141,2	231,3	1715,3	62,1	64,2	64,2	3,456	4,536	-23,8
30	112,2	231,3	1976,7	71,6	74,0	74,0	2,530	4,047	-37,5
31	170,3	237,5	1489,8	54,0	55,8	55,8	6,356	5,109	24,4
32	138,5	237,5	1775,6	64,3	66,5	66,5	5,009	4,614	8,6
33	124,3	237,5	1903,3	68,9	71,3	71,3	3,860	4,373	-11,7
34	107,4	237,5	2055,3	74,4	77,0	77,0	3,028	4,067	-25,5
35	156,1	243,8	1635,5	59,2	61,2	61,2	6,755	5,025	34,4
36	129,1	243,8	1878,7	68,1	70,3	70,3	5,104	4,573	11,6
37	114,9	243,8	2006,4	72,7	75,1	75,1	3,914	4,316	-9,3
38	100,7	243,8	2134,1	77,3	79,9	79,9	2,972	4,042	-26,5
39	152,7	250,0	1636,2	59,3	61,3	61,3	6,579	5,097	29,1

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-a									
40	126,4	250,0	1873,3	67,9	70,1	70,1	5,051	4,640	8,9
41	114,9	250,0	1976,7	71,6	74,0	74,0	3,763	4,426	-15,0
42	92,6	250,0	2177,4	78,9	81,5	81,5	2,874	3,975	-27,7
43	274,3	256,3	486,7	17,6	18,2	18,2	5,265	5,852	-10,0
44	250,7	256,3	699,5	25,3	26,2	26,2	4,658	5,631	-17,3
45	229,1	256,3	894,1	32,4	33,5	33,5	4,112	5,400	-23,9
46	214,2	256,3	1027,9	37,2	38,5	38,5	3,662	5,230	-30,0
47	202,0	256,3	1137,4	41,2	42,6	42,6	3,240	5,085	-36,3
48	185,8	256,3	1283,3	46,5	48,1	48,1	2,854	4,882	-41,5
49	292,6	256,3	334,2	12,1	12,5	12,5	3,963	5,019	-21,0
50	273,0	256,3	510,5	18,5	19,1	19,1	3,628	4,901	-26,0
51	253,4	256,3	686,9	24,9	25,7	25,7	3,327	4,747	-29,9
52	239,2	256,3	814,6	29,5	30,5	30,5	3,047	4,624	-34,1
53	227,7	256,3	918,0	33,3	34,4	34,4	2,794	4,518	-38,2
54	214,2	256,3	1039,6	37,7	38,9	38,9	2,566	4,388	-41,5
55	300,0	256,3	297,9	10,8	11,2	11,2	3,394	4,191	-19,0
56	282,4	256,3	456,0	16,5	17,1	17,1	3,142	4,117	-23,7
57	266,2	256,3	602,0	21,8	22,5	22,5	2,902	4,019	-27,8
58	256,8	256,3	687,1	24,9	25,7	25,7	2,679	3,956	-32,3
59	244,6	256,3	796,5	28,9	29,8	29,8	2,477	3,869	-36,0

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-a									
60	232,4	256,3	906,0	32,8	33,9	33,9	2,288	3,778	-39,4
61	308,8	256,3	170,2	6,2	6,4	6,4	3,156	3,380	-6,6
62	292,6	256,3	316,2	11,5	11,8	11,8	2,895	3,383	-14,4
63	275,7	256,3	468,2	17,0	17,5	17,5	2,656	3,319	-20,0
64	264,9	256,3	565,5	20,5	21,2	21,2	2,432	3,266	-25,5
65	254,1	256,3	662,8	24,0	24,8	24,8	2,228	3,207	-30,5
66	242,6	256,3	766,2	27,8	28,7	28,7	2,044	3,141	-34,9
67	292,2	256,3	459,0	8,4	21,3	21,3	4,868	7,664	-36,5
68	268,0	256,3	676,6	12,8	31,2	31,2	4,502	7,376	-39,0
69	251,2	256,3	828,0	15,9	38,0	38,0	4,163	7,153	-41,8
70	292,2	256,3	444,6	20,3	8,1	21,0	5,558	6,794	-18,2
71	270,1	256,3	643,3	29,2	12,0	30,2	5,021	6,587	-23,8
72	245,4	256,3	865,6	38,4	18,1	39,7	4,567	6,338	-27,9
73	227,6	256,3	1026,4	45,5	21,5	47,0	4,140	6,117	-32,3
74	209,2	256,3	1191,9	52,5	25,7	54,3	3,753	5,881	-36,2
75	190,2	256,3	1362,2	59,3	30,7	61,3	3,402	5,629	-39,6
76	300,6	256,3	364,5	17,2	5,5	17,8	4,670	6,798	-31,3
77	279,6	256,3	553,6	25,9	8,9	26,7	4,274	6,640	-35,6
78	259,6	256,3	733,4	33,7	13,0	34,8	3,936	6,454	-39,0
79	239,1	256,3	917,8	41,7	17,2	43,1	3,614	6,229	-42,0

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O} , μM	C _{O-O} , μM	C _{H+} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác Ti-a									
80	178,7	256,3	1493,1	55,5	57,3	53,1	7,352	5,626	30,7
81	147,8	256,3	1771,3	65,6	67,8	63,5	5,800	5,125	13,2
82	117,4	256,3	2044,9	74,9	77,5	74,8	4,534	4,579	-1,0
83	93,3	256,3	2261,9	82,3	85,1	83,9	3,545	4,089	-13,3
84	61,3	256,3	2549,6	92,9	96,0	94,3	2,167	3,316	-34,7
85	235,8	256,3	961,0	39,4	40,7	26,6	8,078	6,328	27,7
86	203,9	256,3	1248,7	49,8	51,5	37,3	6,586	5,928	11,1
87	172,4	256,3	1531,7	60,2	62,2	47,7	5,465	5,475	-0,2
88	148,8	256,3	1743,9	68,4	70,7	54,7	4,488	5,094	-11,9
89	119,0	256,3	2012,7	77,1	79,7	66,8	3,685	4,576	-19,5
90	88,0	256,3	2291,0	87,5	90,4	76,6	2,502	3,941	-36,5
91	284,6	256,3	400,8	18,5	19,2	6,8	7,583	6,686	13,4
92	253,1	256,3	683,8	30,4	31,5	14,0	6,505	6,427	1,2
93	224,3	256,3	943,2	40,6	42,0	22,2	5,655	6,116	-7,5
94	201,8	256,3	1146,0	48,9	50,6	27,8	4,903	5,823	-15,8
95	177,7	256,3	1363,0	57,3	59,3	34,8	4,206	5,487	-23,3
96	153,5	256,3	1580,0	65,2	67,4	42,9	3,647	5,125	-28,8
97	124,7	256,3	1839,4	75,2	77,7	51,4	2,713	4,632	-41,4
98	293,0	256,3	385,7	18,0	18,6	6,2	6,525	6,769	-3,6
99	270,9	256,3	583,7	27,0	27,9	10,0	5,731	6,587	-13,0
100	245,3	256,3	814,9	36,5	37,8	16,2	5,078	6,337	-19,9
101	220,6	256,3	1036,5	45,7	47,2	22,3	4,480	6,049	-25,9
102	198,6	256,3	1234,6	53,7	55,5	28,0	3,952	5,763	-31,4
103	183,9	256,3	1366,7	59,2	61,2	31,5	3,486	5,555	-37,2

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-w									
1	116,9	256,3	827,2	27,4	33,1	31,4	3,627	3,105	16,8
2	104,7	256,3	936,6	31,0	37,5	35,6	2,763	2,945	-6,2
3	96,6	256,3	1009,6	33,4	40,4	38,4	2,094	2,832	-26,1
4	171,6	256,3	899,8	29,8	36,0	34,2	4,629	3,767	22,9
5	156,8	256,3	1033,6	34,2	41,3	39,3	3,766	3,608	4,4
6	143,9	256,3	1149,1	38,0	46,0	43,7	3,004	3,463	-13,2
7	131,8	256,3	1258,6	41,7	50,3	47,8	2,435	3,317	-26,6
8	210,8	256,3	1161,8	38,5	46,5	44,1	5,127	4,191	22,3
9	192,6	256,3	1326,0	43,9	53,0	50,4	4,279	4,012	6,6
10	177,0	256,3	1465,9	48,5	58,6	55,7	3,559	3,851	-7,6
11	166,2	256,3	1563,2	51,8	62,5	59,4	2,990	3,734	-19,9
12	296,6	256,3	979,0	32,4	39,2	37,2	6,218	4,958	25,4
13	274,3	256,3	1179,7	39,1	47,2	44,8	5,278	4,781	10,4
14	252,0	256,3	1380,4	45,7	55,2	52,5	4,556	4,592	-0,8
15	243,2	256,3	1459,4	48,3	58,4	55,5	3,900	4,514	-13,6
16	223,6	256,3	1635,8	54,2	65,4	62,2	3,320	4,333	-23,4
17	387,8	256,3	717,9	23,8	28,7	27,3	7,481	5,636	32,7
18	362,2	256,3	948,9	31,4	38,0	36,1	6,461	5,476	18,0
19	328,4	256,3	1253,0	41,5	50,1	47,6	5,520	5,235	5,4
20	306,1	256,3	1453,7	48,1	58,1	55,2	4,768	5,063	-5,8

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H_2O}, \mu M$	$C_{O_2O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-w									
21	295,9	256,3	1544,9	51,2	61,8	58,7	4,084	4,982	-18,0
22	273,6	256,3	1745,6	57,8	69,8	66,3	3,509	4,796	-26,8
23	451,4	256,3	790,6	26,2	31,6	30,0	6,966	6,092	14,4
24	420,3	256,3	1070,4	35,4	42,8	40,7	6,189	5,909	4,7
25	393,9	256,3	1307,5	43,3	52,3	49,7	5,475	5,736	-4,6
26	369,6	256,3	1526,4	50,5	61,1	58,0	4,843	5,566	-13,0
27	354,1	256,3	1666,3	55,2	66,7	63,3	4,284	5,453	-21,4
28	343,2	256,3	1763,6	58,4	70,5	67,0	3,790	5,372	-29,4
29	282,4	237,5	480,3	15,9	19,2	18,3	3,606	4,421	-18,4
30	256,1	237,5	717,5	23,8	28,7	27,3	3,221	4,251	-24,2
31	248,0	237,5	790,4	26,2	31,6	30,0	2,883	4,191	-31,2
32	273,0	243,8	583,4	19,3	23,3	22,2	4,197	4,482	-6,4
33	252,0	243,8	772,0	25,6	30,9	29,3	3,714	4,334	-14,3
34	237,8	243,8	899,7	29,8	36,0	34,2	3,224	4,221	-23,6
35	228,4	243,8	984,8	32,6	39,4	37,4	2,820	4,142	-31,9
36	295,9	250,0	347,0	11,5	13,9	13,2	5,057	4,700	7,6
37	264,2	250,0	632,8	21,0	25,3	24,0	4,379	4,528	-3,3
38	242,6	250,0	827,4	27,4	33,1	31,4	3,829	4,363	-12,2
39	225,0	250,0	985,5	32,6	39,4	37,4	3,332	4,215	-20,9
40	211,5	250,0	1107,1	36,7	44,3	42,1	2,899	4,093	-29,2

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H_2O}, \mu M$	$C_{O_2O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-w									
41	302,0	256,3	237,4	7,9	9,5	9,0	4,397	4,042	8,8
42	275,7	256,3	474,5	15,7	19,0	18,0	3,848	3,986	-3,5
43	261,5	256,3	602,2	19,9	24,1	22,9	3,375	3,909	-13,7
44	246,6	256,3	736,0	24,4	29,4	28,0	2,953	3,814	-22,6
45	235,1	256,3	839,4	27,8	33,6	31,9	2,600	3,734	-30,4
46	298,6	256,3	279,5	9,3	11,2	10,6	3,523	3,401	3,6
47	283,1	256,3	419,3	13,9	16,8	15,9	3,152	3,372	-6,5
48	270,9	256,3	528,8	17,5	21,2	20,1	2,813	3,323	-15,4
49	255,4	256,3	668,7	22,1	26,7	25,4	2,531	3,246	-22,0
50	244,6	256,3	765,9	25,4	30,6	29,1	2,264	3,186	-28,9
51	318,2	256,3	133,7	4,4	5,3	5,1	2,881	2,744	5,0
52	307,4	256,3	231,0	7,6	9,2	8,8	2,646	2,823	-6,3
53	296,6	256,3	328,3	10,9	13,1	12,5	2,438	2,826	-13,7
54	282,4	256,3	456,0	15,1	18,2	17,3	2,239	2,794	-19,9
55	268,9	256,3	577,6	19,1	23,1	21,9	2,056	2,746	-25,1
56	258,8	256,3	668,8	22,1	26,8	25,4	1,894	2,703	-29,9
57	320,9	256,3	60,8	2,0	2,4	2,3	2,294	1,992	15,2
58	313,5	256,3	127,7	4,2	5,1	4,9	2,168	2,208	-1,8
59	304,1	256,3	212,8	7,0	8,5	8,1	2,041	2,274	-10,3
60	291,9	256,3	322,3	10,7	12,9	12,2	1,924	2,282	-15,7

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-w									
61	282,4	256,3	407,4	13,5	16,3	15,5	1,813	2,267	-20,0
62	270,3	256,3	516,9	17,1	20,7	19,6	1,710	2,235	-23,5
63	252,0	256,3	681,1	22,6	27,2	25,9	1,519	2,174	-30,1
64	292,2	256,3	459,0	16,7	25,1	23,9	6,196	6,244	-0,8
65	268,0	256,3	676,6	26,6	36,0	34,2	5,271	6,029	-12,6
66	251,2	256,3	828,0	31,9	42,4	40,3	4,484	5,674	-21,0
67	232,8	256,3	993,5	36,6	48,6	46,2	3,837	5,237	-26,7
68	211,3	256,3	1187,4	41,6	54,4	51,7	3,264	4,702	-30,6
69	305,3	256,3	378,6	11,2	22,0	20,9	5,163	6,351	-18,7
70	286,9	256,3	544,1	16,6	30,8	29,3	4,552	6,144	-25,9
71	269,1	256,3	704,9	23,3	38,5	36,5	3,992	5,913	-32,5
72	251,2	256,3	865,8	25,4	43,3	41,2	3,538	5,222	-32,3
73	320,1	256,3	202,9	1,8	10,1	9,6	3,198	4,703	-32,0
74	270,1	256,3	643,3	29,2	27,6	33,5	5,323	5,920	-10,1
75	245,4	256,3	865,6	35,0	35,2	40,2	4,534	5,155	-12,1
76	227,6	256,3	1026,4	39,8	39,2	45,6	3,915	4,737	-17,4
77	209,2	256,3	1191,9	44,1	43,0	50,6	3,354	4,332	-22,6
78	190,2	256,3	1362,2	47,0	45,3	53,9	2,872	3,842	-25,2
79	155,0	256,3	1679,1	52,8	50,7	60,5	2,119	3,164	-33,0
80	279,6	256,3	553,6	27,3	22,3	31,4	4,313	6,232	-30,8

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H_2O}, \mu M$	$C_{O_2O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác Ti-w									
81	259,6	256,3	733,4	32,3	26,9	37,0	3,725	5,426	-31,3
82	239,1	256,3	917,8	36,6	29,7	42,0	3,217	4,703	-31,6
83	221,8	256,3	1073,9	39,3	29,7	45,1	2,794	4,085	-31,6
84	315,8	256,3	184,1	9,0	2,1	10,4	4,020	4,982	-19,3
85	39,3	256,3	2747,7	59,4	71,7	50,2	1,324	1,082	22,3
86	37,7	256,3	2761,8	65,7	79,3	59,4	0,933	1,190	-21,6
87	47,2	256,3	2658,9	59,1	71,4	41,3	1,233	1,161	6,2
88	46,1	256,3	2668,3	64,1	77,4	46,1	1,001	1,248	-19,8
89	224,3	256,3	943,2	16,9	20,5	5,2	2,273	1,746	30,2
90	177,7	256,3	1363,0	24,5	29,6	8,9	2,086	1,601	30,3
91	124,7	256,3	1839,4	34,5	41,7	15,7	1,832	1,455	25,9
92	102,2	256,3	2042,2	40,3	48,7	19,7	1,679	1,404	19,6
93	86,5	256,3	2183,7	44,6	53,9	23,0	1,538	1,349	14,0
94	66,0	256,3	2367,6	52,4	63,3	31,4	1,353	1,319	2,6
95	57,6	256,3	2443,1	58,1	70,2	37,2	1,188	1,344	-11,6
96	245,3	256,3	814,9	12,0	14,5	2,3	1,652	1,430	15,5
97	220,6	256,3	1036,5	15,6	18,8	3,5	1,628	1,402	16,1
98	198,6	256,3	1234,6	18,8	22,7	4,7	1,604	1,369	17,2
99	183,9	256,3	1366,7	21,8	26,3	6,0	1,582	1,394	13,5
100	151,5	256,3	1659,1	27,1	32,7	8,5	1,536	1,318	16,5
101	120,5	256,3	1937,4	32,3	39,0	11,1	1,493	1,218	22,6
102	106,4	256,3	2064,7	37,8	45,7	14,8	1,451	1,280	13,4
103	85,9	256,3	2248,7	44,5	53,8	19,9	1,388	1,272	9,1
104	76,0	256,3	2338,3	51,8	62,6	26,5	1,329	1,371	-3,0

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	$C_{H-O\cdot}$, μM	$C_{O-O\cdot}$, μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác ATO									
1	39,9	256,3	1520,4	57,4	57,4	54,1	0,384	0,376	2,2
2	29,7	256,3	1611,6	60,9	60,9	57,3	0,269	0,325	-17,2
3	77,7	256,3	1745,1	65,9	65,9	62,0	0,606	0,526	15,1
4	59,5	256,3	1909,3	72,1	72,1	67,9	0,471	0,461	2,1
5	43,9	256,3	2049,1	77,4	77,4	72,9	0,360	0,397	-9,4
6	131,1	256,3	1879,4	71,0	71,0	66,8	0,798	0,685	16,5
7	108,1	256,3	2086,1	78,8	78,8	74,2	0,667	0,623	7,0
8	86,5	256,3	2280,7	86,2	86,2	81,1	0,557	0,559	-0,3
9	73,0	256,3	2402,3	90,8	90,8	85,4	0,465	0,514	-9,5
10	58,8	256,3	2530,0	95,6	95,6	90,0	0,388	0,461	-15,9
11	304,1	256,3	912,1	34,5	34,5	32,4	1,218	1,019	19,5
12	270,3	256,3	1216,2	45,9	45,9	43,2	1,116	0,972	14,9
13	244,6	256,3	1447,2	54,7	54,7	51,5	1,024	0,929	10,2
14	214,2	256,3	1720,9	65,0	65,0	61,2	0,939	0,874	7,5
15	185,8	256,3	1976,3	74,7	74,7	70,3	0,862	0,816	5,6
16	159,5	256,3	2213,5	83,6	83,6	78,7	0,790	0,758	4,2
17	143,9	256,3	2353,3	88,9	88,9	83,7	0,724	0,721	0,4
18	115,5	256,3	2608,7	98,6	98,6	92,8	0,664	0,647	2,6
19	84,5	256,3	2888,5	109,1	109,1	102,7	0,584	0,554	5,4
20	64,9	256,3	3064,8	115,8	115,8	109,0	0,513	0,486	5,6

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác ATO									
21	370,9	256,3	869,9	32,9	32,9	30,9	1,332	1,123	18,6
22	333,1	256,3	1210,4	45,7	45,7	43,0	1,194	1,078	10,7
23	304,1	256,3	1471,9	55,6	55,6	52,3	1,071	1,037	3,3
24	272,3	256,3	1757,7	66,4	66,4	62,5	0,962	0,985	-2,4
25	241,9	256,3	2031,4	76,7	76,7	72,2	0,868	0,932	-6,9
26	214,2	256,3	2280,7	86,2	86,2	81,1	0,778	0,879	-11,5
27	193,2	256,3	2469,2	93,3	93,3	87,8	0,701	0,836	-16,1
28	498,0	256,3	371,0	14,0	14,0	13,2	1,309	1,223	7,0
29	458,8	256,3	723,7	27,3	27,3	25,7	1,224	1,237	-1,0
30	406,8	256,3	1192,0	45,0	45,0	42,4	1,146	1,191	-3,8
31	381,8	256,3	1417,0	53,5	53,5	50,4	1,074	1,160	-7,4
32	356,8	256,3	1642,0	62,0	62,0	58,4	1,006	1,126	-10,7
33	327,7	256,3	1903,5	71,9	71,9	67,7	0,941	1,083	-13,1
34	304,1	256,3	2116,3	79,9	79,9	75,2	0,881	1,046	-15,7
35	274,3	256,3	2383,9	90,1	90,1	84,8	0,826	0,995	-17,0
36	241,2	256,3	2681,9	101,3	101,3	95,4	0,774	0,935	-17,2
37	204,7	256,3	3010,2	113,7	113,7	107,0	0,701	0,863	-18,8
38	119,6	231,3	1909,8	72,1	72,1	67,9	0,653	0,592	10,3
39	98,0	231,3	2104,4	79,5	79,5	74,8	0,552	0,537	2,9
40	81,8	231,3	2250,4	85,0	85,0	80,0	0,465	0,491	-5,3

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O•} , μM	C _{O-O•} , μM	C _{H⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác ATO									
41	68,9	231,3	2365,9	89,4	89,4	84,1	0,393	0,451	-12,9
42	140,5	237,5	1757,3	66,4	66,4	62,5	0,771	0,657	17,3
43	118,9	237,5	1951,9	73,7	73,7	69,4	0,641	0,606	5,8
44	98,0	237,5	2140,4	80,9	80,9	76,1	0,533	0,551	-3,3
45	84,5	237,5	2262,1	85,5	85,5	80,4	0,443	0,512	-13,5
46	133,8	243,8	1836,1	69,4	69,4	65,3	0,787	0,659	19,5
47	110,1	243,8	2049,0	77,4	77,4	72,9	0,655	0,599	9,4
48	92,6	243,8	2207,1	83,4	83,4	78,5	0,543	0,550	-1,2
49	73,6	243,8	2377,4	89,8	89,8	84,5	0,451	0,491	-8,2
50	131,8	250,0	1824,7	68,9	68,9	64,9	0,797	0,670	19,0
51	114,2	250,0	1982,8	74,9	74,9	70,5	0,675	0,625	8,1
52	95,9	250,0	2147,0	81,1	81,1	76,3	0,567	0,573	-1,1
53	79,7	250,0	2292,9	86,6	86,6	81,5	0,480	0,523	-8,3
54	69,6	250,0	2384,1	90,1	90,1	84,8	0,404	0,489	-17,4
55	292,6	256,3	322,5	12,2	12,2	11,5	0,974	0,819	19,0
56	261,5	256,3	602,2	22,8	22,8	21,4	0,891	0,819	8,8
57	239,9	256,3	796,8	30,1	30,1	28,3	0,816	0,797	2,4
58	218,2	256,3	991,4	37,5	37,5	35,3	0,747	0,768	-2,7
59	191,9	256,3	1228,6	46,4	46,4	43,7	0,684	0,726	-5,8
60	174,3	256,3	1386,7	52,4	52,4	49,3	0,626	0,694	-9,9

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O} , μM	C _{O-O} , μM	C _{H⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác ATO									
61	157,4	256,3	1538,7	58,1	58,1	54,7	0,573	0,662	-13,4
62	139,2	256,3	1702,9	64,3	64,3	60,5	0,525	0,624	-15,9
63	122,3	256,3	1854,9	70,1	70,1	66,0	0,481	0,586	-17,9
64	308,8	256,3	188,2	7,1	7,1	6,7	0,689	0,682	1,0
65	287,2	256,3	382,8	14,5	14,5	13,6	0,653	0,726	-10,1
66	270,9	256,3	528,8	20,0	20,0	18,8	0,620	0,726	-14,6
67	254,7	256,3	674,7	25,5	25,5	24,0	0,588	0,715	-17,8
68	233,1	256,3	869,3	32,8	32,8	30,9	0,558	0,693	-19,5
69	318,9	256,3	127,6	4,8	4,8	4,5	0,448	0,555	-19,2
70	318,2	256,3	85,1	3,2	3,2	3,0	0,343	0,424	-19,0
71	292,2	256,3	459,0	8,4	16,8	15,8	0,858	0,768	11,8
72	268,0	256,3	676,6	13,6	27,9	26,3	0,792	0,848	-6,6
73	251,2	256,3	828,0	17,9	36,3	34,1	0,731	0,884	-17,3
74	59,9	256,3	2549,6	58,1	86,2	81,2	0,356	0,370	-3,9
75	286,9	256,3	544,1	6,7	20,9	19,7	0,658	0,750	-12,3
76	126,7	256,3	1986,7	42,6	76,0	71,6	0,469	0,580	-19,2
77	98,3	256,3	2242,1	49,4	81,2	76,4	0,441	0,494	-10,8
78	281,2	256,3	529,6	1,2	17,0	16,0	0,477	0,549	-13,2
79	157,7	256,3	1641,1	21,2	64,1	60,3	0,477	0,597	-20,0
80	135,1	256,3	1844,4	29,9	73,6	69,3	0,476	0,585	-18,7
81	320,1	256,3	202,9	0,3	3,7	3,4	0,343	0,294	16,7
82	299,0	256,3	392,1	0,7	8,8	8,3	0,343	0,390	-12,0
83	292,2	256,3	444,6	17,5	9,1	16,5	0,875	0,831	5,2
84	270,1	256,3	643,3	26,5	11,6	25,0	0,810	0,831	-2,5

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác ATO									
85	245,4	256,3	865,6	36,9	18,2	34,7	0,750	0,853	-12,0
86	227,6	256,3	1026,4	43,9	21,5	41,3	0,696	0,828	-16,0
87	155,0	256,3	1679,1	65,6	35,6	61,7	0,552	0,648	-14,8
88	130,3	256,3	1901,4	71,4	41,1	67,2	0,512	0,581	-11,8
89	107,2	256,3	2109,5	76,8	45,9	72,3	0,475	0,516	-8,0
90	86,2	256,3	2298,7	84,0	54,0	79,1	0,424	0,474	-10,5
91	68,3	256,3	2459,5	89,1	61,9	83,9	0,378	0,427	-11,5
92	155,0	256,3	1674,6	55,7	21,7	52,4	0,415	0,518	-19,8
93	138,2	256,3	1826,0	60,8	25,0	57,2	0,398	0,495	-19,6
94	114,0	256,3	2043,5	67,6	30,2	63,6	0,375	0,454	-17,5
95	89,9	256,3	2261,1	75,4	39,1	71,0	0,351	0,420	-16,4
96	37,7	256,3	2761,8	84,5	84,5	52,9	0,305	0,268	13,9
97	35,6	256,3	2780,7	89,1	89,1	59,4	0,251	0,277	-9,3
98	253,1	256,3	683,8	13,7	13,7	2,5	0,368	0,363	1,5
99	224,3	256,3	943,2	18,0	18,0	3,3	0,362	0,331	9,4
100	201,8	256,3	1146,0	24,4	24,4	5,2	0,356	0,357	-0,4
101	177,7	256,3	1363,0	28,5	28,5	6,2	0,351	0,330	6,2
102	153,5	256,3	1580,0	32,6	32,6	7,3	0,345	0,306	12,7
103	293,0	256,3	385,7	5,5	5,5	0,6	0,225	0,255	-11,9
104	270,9	256,3	583,7	7,3	7,3	0,6	0,225	0,221	1,6
105	245,3	256,3	814,9	11,7	11,7	1,3	0,225	0,249	-9,8
106	220,6	256,3	1036,5	14,9	14,9	1,8	0,224	0,240	-6,7
107	198,6	256,3	1234,6	16,6	16,6	1,9	0,224	0,215	4,3
108	183,9	256,3	1366,7	21,9	21,9	3,1	0,224	0,249	-10,0
109	151,5	256,3	1659,1	24,1	24,1	3,4	0,224	0,206	8,8

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	C_{H_2O} , μM	C_{O_2O} , μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác 33ATO/Ti									
1	93,2	256,3	1040,0	37,0	41,6	37,0	2,539	1,944	30,6
2	88,5	256,3	1082,6	38,5	43,3	38,5	1,843	1,894	-2,7
3	79,7	256,3	1161,6	41,3	46,5	41,3	1,323	1,799	-26,5
4	128,4	256,3	1289,0	45,8	51,6	45,8	2,719	2,284	19,1
5	120,3	256,3	1362,0	48,4	54,5	48,4	2,051	2,211	-7,2
6	164,9	256,3	1575,3	56,0	63,0	56,0	3,327	2,590	28,4
7	156,1	256,3	1654,4	58,8	66,2	58,8	2,639	2,521	4,7
8	133,1	256,3	1861,1	66,2	74,4	66,2	1,675	2,329	-28,1
9	280,4	256,3	1125,0	40,0	45,0	40,0	4,069	3,372	20,7
10	263,5	256,3	1277,0	45,4	51,1	45,4	3,478	3,271	6,3
11	246,6	256,3	1429,0	50,8	57,2	50,8	2,956	3,167	-6,6
12	226,4	256,3	1611,4	57,3	64,5	57,3	2,190	3,035	-27,9
13	382,4	256,3	766,5	27,3	30,7	27,3	5,111	3,925	30,2
14	361,5	256,3	955,0	34,0	38,2	34,0	4,600	3,824	20,3
15	341,9	256,3	1131,4	40,2	45,3	40,2	4,135	3,723	11,1
16	327,0	256,3	1265,2	45,0	50,6	45,0	3,733	3,644	2,5
17	310,8	256,3	1411,1	50,2	56,4	50,2	3,345	3,554	-5,9
18	283,8	256,3	1654,3	58,8	66,2	58,8	2,732	3,399	-19,6
19	264,2	256,3	1830,7	65,1	73,2	65,1	2,202	3,281	-32,9
20	469,6	256,3	626,4	22,3	25,1	22,3	5,422	4,340	24,9

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O} , μM	C _{O-O} , μM	C _{H⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác 33ATO/Ti									
21	448,0	256,3	821,0	29,2	32,8	29,2	4,958	4,251	16,6
22	431,8	256,3	967,0	34,4	38,7	34,4	4,569	4,179	9,3
23	410,1	256,3	1161,6	41,3	46,5	41,3	4,165	4,078	2,1
24	393,2	256,3	1313,6	46,7	52,5	46,7	3,808	3,996	-4,7
25	354,1	256,3	1666,3	59,2	66,7	59,2	3,199	3,796	-15,7
26	330,4	256,3	1879,2	66,8	75,2	66,8	2,671	3,669	-27,2
27	216,2	231,3	1040,3	37,0	41,6	37,0	3,302	2,672	23,6
28	204,7	231,3	1143,6	40,7	45,7	40,7	2,801	2,602	7,6
29	193,2	231,3	1247,0	44,3	49,9	44,3	2,369	2,529	-6,3
30	180,4	231,3	1362,6	48,4	54,5	48,4	1,704	2,445	-30,3
31	216,9	237,5	1070,2	38,1	42,8	38,1	3,505	2,748	27,5
32	202,0	237,5	1204,0	42,8	48,2	42,8	2,959	2,654	11,5
33	187,8	237,5	1331,7	47,3	53,3	47,3	2,497	2,561	-2,5
34	176,4	237,5	1435,0	51,0	57,4	51,0	1,790	2,482	-27,9
35	209,5	243,8	1155,1	41,1	46,2	41,1	3,539	2,774	27,6
36	192,6	243,8	1307,1	46,5	52,3	46,5	2,898	2,661	8,9
37	185,1	243,8	1374,0	48,9	55,0	48,9	2,374	2,610	-9,0
38	174,3	250,0	1441,6	51,3	57,7	51,3	3,342	2,597	28,7
39	162,2	250,0	1551,0	55,1	62,0	55,1	2,711	2,506	8,2
40	139,9	250,0	1751,7	62,3	70,1	62,3	1,805	2,329	-22,5

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	C_{H-O} , μM	C_{O-O} , μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác 33ATO/Ti									
41	227,0	256,3	912,4	32,4	36,5	32,4	3,233	2,649	22,0
42	214,2	256,3	1027,9	36,5	41,1	36,5	2,726	2,576	5,8
43	203,4	256,3	1125,2	40,0	45,0	40,0	2,299	2,511	-8,5
44	185,8	256,3	1283,3	45,6	51,3	45,6	1,646	2,402	-31,5
45	247,3	256,3	741,6	26,4	29,7	26,4	3,166	2,391	32,4
46	237,2	256,3	832,8	29,6	33,3	29,6	2,785	2,344	18,8
47	224,3	256,3	948,4	33,7	37,9	33,7	2,449	2,282	7,3
48	217,6	256,3	1009,2	35,9	40,4	35,9	2,149	2,249	-4,4
49	200,7	256,3	1161,2	41,3	46,4	41,3	1,666	2,162	-22,9
50	270,3	256,3	565,5	20,1	22,6	20,1	2,832	2,136	32,6
51	261,5	256,3	644,5	22,9	25,8	22,9	2,525	2,105	20,0
52	249,3	256,3	754,0	26,8	30,2	26,8	2,252	2,058	9,4
53	239,2	256,3	845,2	30,1	33,8	30,1	2,020	2,018	0,1
54	223,6	256,3	985,1	35,0	39,4	35,0	1,606	1,954	-17,8
55	210,8	256,3	1100,6	39,1	44,0	39,1	1,277	1,898	-32,7
56	276,4	256,3	462,1	16,4	18,5	16,4	2,333	1,824	27,9
57	266,2	256,3	553,4	19,7	22,1	19,7	2,141	1,794	19,3
58	256,1	256,3	644,6	22,9	25,8	22,9	1,971	1,763	11,8
59	241,2	256,3	778,4	27,7	31,1	27,7	1,658	1,714	-3,3
60	226,4	256,3	912,1	32,4	36,5	32,4	1,396	1,663	-16,1

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O•} , μM	C _{O-O•} , μM	C _{h⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác 33ATO/Ti									
61	212,2	256,3	1039,8	37,0	41,6	37,0	1,185	1,612	-26,5
62	219,1	256,3	1116,5	30,6	50,6	44,9	3,681	3,054	20,5
63	201,8	256,3	1272,6	36,8	56,5	50,2	3,066	2,923	4,9
64	189,7	256,3	1381,3	41,2	60,5	53,8	2,536	2,830	-10,4
65	169,7	256,3	1561,1	46,7	68,2	60,6	1,735	2,674	-35,1
66	279,6	256,3	610,3	8,4	25,3	22,5	3,410	2,824	20,7
67	269,1	256,3	704,9	9,7	30,2	26,8	3,103	2,853	8,8
68	257,5	256,3	809,0	12,1	35,0	31,1	2,833	2,854	-0,7
69	245,4	256,3	917,8	15,0	39,9	35,5	2,583	2,835	-8,9
70	232,3	256,3	1036,0	18,8	44,9	39,9	2,342	2,797	-16,3
71	207,1	256,3	1263,1	25,8	54,5	48,4	1,950	2,692	-27,6
72	315,8	256,3	217,4	0,4	10,9	9,7	2,515	3,125	-19,5
73	300,1	256,3	359,3	1,3	18,8	16,7	2,423	3,262	-25,7
74	293,2	256,3	420,8	1,8	22,1	19,7	2,331	3,272	-28,8
75	281,7	256,3	524,8	2,9	27,7	24,6	2,250	3,260	-31,0
76	275,4	256,3	581,6	3,6	30,7	27,2	2,168	3,243	-33,2
77	263,3	256,3	690,4	5,1	36,2	32,2	2,085	3,200	-34,8
78	262,8	256,3	709,5	28,5	16,0	28,5	3,865	2,962	30,5
79	241,7	256,3	898,7	36,2	21,7	36,2	3,428	2,898	18,3

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O} , μM	C _{O-O} , μM	C _{H⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác 33ATO/Ti									
80	231,8	256,3	988,6	40,0	24,1	40,0	3,039	2,856	6,4
81	221,8	256,3	1078,4	43,6	26,9	43,6	2,677	2,810	-4,7
82	210,7	256,3	1177,7	47,1	30,8	47,1	2,363	2,756	-14,3
83	192,9	256,3	1338,6	53,6	35,8	53,6	1,850	2,655	-30,3
84	291,1	256,3	449,6	18,3	7,6	18,3	3,875	2,939	31,9
85	267,0	256,3	667,2	27,1	14,0	27,1	3,356	2,962	13,3
86	254,4	256,3	780,7	32,4	16,1	32,4	2,936	2,929	0,2
87	244,9	256,3	865,8	36,1	18,2	36,1	2,568	2,898	-11,4
88	236,0	256,3	946,2	39,4	20,4	39,4	2,224	2,864	-22,3
89	228,6	256,3	1012,4	42,1	22,4	42,1	1,945	2,833	-31,3
90	302,7	256,3	302,3	14,6	4,4	14,6	3,113	3,352	-7,1
91	280,1	256,3	505,7	23,4	9,5	23,4	2,787	3,268	-14,7
92	265,4	256,3	638,1	29,3	12,3	29,3	2,480	3,192	-22,3
93	258,6	256,3	699,6	32,2	13,4	32,2	2,211	3,153	-29,9
94	251,7	256,3	835,8	33,7	37,9	16,8	3,677	3,043	20,9
95	236,0	256,3	977,7	39,0	43,9	21,2	3,209	2,970	8,0
96	224,4	256,3	1081,8	43,0	48,4	24,3	2,801	2,910	-3,8
97	212,8	256,3	1185,8	46,7	52,5	28,0	2,420	2,845	-14,9
98	195,5	256,3	1341,9	52,9	59,5	32,1	1,839	2,740	-32,9
99	314,3	256,3	255,0	11,0	12,4	2,3	2,505	3,198	-21,7
100	304,8	256,3	340,1	15,0	16,9	3,3	2,382	3,250	-26,7
101	291,7	256,3	458,4	20,4	22,9	5,0	2,276	3,256	-30,1
102	282,2	256,3	543,5	24,1	27,1	6,5	2,174	3,236	-32,8

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác 10FTO/Ti									
1	95,3	256,3	1021,8	36,0	42,3	35,2	3,112	2,289	35,9
2	83,8	256,3	1125,1	39,6	46,6	38,8	2,539	2,148	18,2
3	74,3	256,3	1210,3	42,6	50,2	41,7	2,040	2,024	0,8
4	58,8	256,3	1350,1	47,6	56,0	46,5	1,363	1,800	-24,3
5	119,6	256,3	1368,0	48,2	56,7	47,1	3,280	2,568	27,7
6	107,4	256,3	1477,5	52,0	61,2	50,9	2,702	2,435	11,0
7	88,5	256,3	1647,8	58,0	68,3	56,8	1,877	2,211	-15,1
8	72,3	256,3	1793,7	63,2	74,3	61,8	1,278	1,998	-36,1
9	154,7	256,3	1666,5	58,7	69,1	57,4	3,785	2,923	29,5
10	138,5	256,3	1812,5	63,8	75,1	62,4	3,213	2,766	16,2
11	118,9	256,3	1988,8	70,1	82,4	68,5	3,329	2,564	29,9
12	95,9	256,3	2195,6	77,3	91,0	75,6	1,678	2,303	-27,1
13	249,3	256,3	1404,7	49,5	58,2	48,4	4,941	3,708	33,2
14	218,9	256,3	1678,3	59,1	69,6	57,8	4,284	3,477	23,2
15	204,7	256,3	1806,0	63,6	74,9	62,2	3,714	3,363	10,4
16	176,4	256,3	2061,4	72,6	85,4	71,0	2,806	3,122	-10,1
17	155,4	256,3	2250,0	79,2	93,2	77,5	2,109	2,932	-28,1
18	275,0	256,3	1733,4	61,1	71,8	59,7	4,921	3,897	26,3
19	255,4	256,3	1909,8	67,3	79,1	65,8	4,343	3,757	15,6
20	225,0	256,3	2183,4	76,9	90,5	75,2	3,398	3,527	-3,7

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O•} , μM	C _{O-O•} , μM	C _{h⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác 10FTO/Ti									
21	187,8	256,3	2517,9	88,7	104,4	86,7	2,647	3,224	-17,9
22	167,6	256,3	2700,3	95,1	111,9	93,0	2,062	3,045	-32,3
23	356,1	256,3	1648,1	58,0	68,3	56,8	5,701	4,434	28,6
24	332,4	256,3	1860,9	65,5	77,1	64,1	5,073	4,285	18,4
25	315,5	256,3	2012,9	70,9	83,4	69,3	4,495	4,176	7,6
26	279,7	256,3	2335,2	82,3	96,8	80,4	3,544	3,933	-9,9
27	247,3	256,3	2627,1	92,5	108,9	90,5	2,776	3,699	-25,0
28	220,9	256,3	2864,3	100,9	118,7	98,7	2,189	3,497	-37,4
29	243,2	231,3	797,0	28,1	33,0	27,5	4,116	3,299	24,8
30	225,7	231,3	955,1	33,6	39,6	32,9	3,593	3,180	13,0
31	209,5	231,3	1101,1	38,8	45,6	37,9	3,129	3,066	2,1
32	195,3	231,3	1228,8	43,3	50,9	42,3	2,718	2,961	-8,2
33	179,1	231,3	1374,7	48,4	57,0	47,4	2,061	2,837	-27,3
34	190,5	237,5	1307,3	46,5	52,3	45,0	3,983	2,968	34,2
35	181,8	237,5	1386,4	49,3	55,5	47,8	3,126	2,899	7,8
36	167,6	237,5	1514,1	53,8	60,6	52,2	2,463	2,785	-11,6
37	187,8	243,8	1349,7	47,5	55,9	46,5	4,065	3,062	32,8
38	169,6	243,8	1513,8	53,3	62,7	52,1	3,250	2,910	11,7
39	157,4	243,8	1623,3	57,2	67,3	55,9	2,599	2,805	-7,3
40	193,2	250,0	1271,3	44,8	52,7	43,8	3,888	3,184	22,1

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu\text{M}$	$C_{O_2}, \mu\text{M}$	$C_{CO_2}, \mu\text{M}$	$C_{H-O\cdot}, \mu\text{M}$	$C_{O-O\cdot}, \mu\text{M}$	$C_{H^+}, \mu\text{M}$	$r, \mu\text{M}/\text{min}$	$r_{cal}, \mu\text{M}/\text{min}$	$\Delta, \%$
Xúc tác 10FTO/Ti									
41	185,1	250,0	1344,3	47,3	55,7	46,3	3,131	3,117	0,5
42	171,6	250,0	1465,9	51,6	60,8	50,5	2,522	3,002	-16,0
43	235,1	256,3	839,4	29,6	34,8	28,9	3,694	3,041	21,5
44	221,6	256,3	961,0	33,8	39,8	33,1	3,001	2,954	1,6
45	210,8	256,3	1058,3	37,3	43,9	36,5	2,456	2,883	-14,8
46	202,7	256,3	1131,3	39,8	46,9	39,0	1,996	2,828	-29,4
47	293,2	256,3	328,1	11,6	13,6	11,3	3,766	2,815	33,8
48	275,7	256,3	486,2	17,1	20,2	16,7	3,236	2,743	18,0
49	265,5	256,3	577,4	20,3	23,9	19,9	2,802	2,696	3,9
50	254,1	256,3	680,8	24,0	28,2	23,5	2,408	2,641	-8,8
51	245,9	256,3	753,8	26,6	31,2	26,0	2,080	2,600	-20,0
52	235,1	256,3	851,1	30,0	35,3	29,3	1,791	2,544	-29,6
53	287,2	256,3	413,4	14,6	17,1	14,2	3,078	2,307	33,4
54	277,7	256,3	498,6	17,6	20,7	17,2	2,628	2,273	15,6
55	266,2	256,3	602,0	21,2	24,9	20,7	2,243	2,229	0,6
56	257,4	256,3	681,0	24,0	28,2	23,5	1,926	2,194	-12,2
57	249,3	256,3	754,0	26,6	31,2	26,0	1,639	2,161	-24,2
58	290,5	256,3	334,4	11,8	13,9	11,5	2,323	1,881	23,5
59	282,4	256,3	407,4	14,3	16,9	14,0	2,048	1,859	10,2
60	268,9	256,3	529,0	18,6	21,9	18,2	1,809	1,819	-0,6

Thí nghiệm	C _{CA} , μM	C _{O₂} , μM	C _{CO₂} , μM	C _{H-O•} , μM	C _{O-O•} , μM	C _{h⁺} , μM	r, μM/min	r _{cal} , μM/min	Δ, %
Xúc tác 10FTO/Ti									
61	261,5	256,3	595,9	21,0	24,7	20,5	1,595	1,796	-11,2
62	247,3	256,3	723,6	25,5	30,0	24,9	1,245	1,749	-28,8
63	297,5	256,3	411,7	6,0	20,2	16,8	4,818	3,822	26,0
64	274,3	256,3	619,8	11,3	30,0	24,9	4,320	3,755	15,0
65	249,1	256,3	846,9	18,8	39,7	33,0	3,874	3,617	7,1
66	236,5	256,3	960,4	20,3	45,8	38,0	3,494	3,541	-1,3
67	221,8	256,3	1092,8	24,5	51,5	42,8	3,133	3,440	-8,9
68	207,6	256,3	1220,5	28,1	57,3	47,6	2,809	3,336	-15,8
69	183,9	256,3	1433,4	35,4	66,2	55,0	2,259	3,149	-28,3
70	319,0	256,3	255,6	1,1	9,4	7,8	2,207	2,714	-18,7
71	308,5	256,3	350,2	2,2	14,6	12,1	2,188	3,075	-28,8
72	295,9	256,3	463,7	3,9	20,5	17,1	2,170	3,274	-33,7
73	284,8	256,3	563,0	5,2	25,9	21,5	2,152	3,354	-35,8
74	278,0	256,3	624,5	6,2	29,1	24,1	2,134	3,378	-36,8
75	222,8	256,3	1121,2	17,3	53,1	44,1	2,048	3,252	-37,0
76	203,9	256,3	1291,4	21,9	60,9	50,6	2,015	3,147	-36,0
77	174,0	256,3	1561,0	30,4	72,7	60,4	1,964	2,942	-33,2
78	144,0	256,3	1830,6	39,5	84,0	69,9	1,916	2,699	-29,0
79	270,1	256,3	643,3	24,6	16,5	24,1	4,585	3,408	34,5
80	249,1	256,3	832,5	32,0	22,8	31,3	3,989	3,360	18,7
81	233,9	256,3	969,6	37,3	27,6	36,5	3,495	3,298	6,0
82	220,2	256,3	1092,6	43,2	29,6	42,3	3,083	3,213	-4,0
83	210,7	256,3	1177,7	46,7	32,2	45,6	2,689	3,158	-14,8
84	198,7	256,3	1286,5	51,2	35,5	50,0	2,367	3,081	-23,2
85	282,7	256,3	525,3	23,4	13,6	22,9	3,978	3,895	2,1
86	266,4	256,3	671,9	29,7	17,5	29,0	3,477	3,769	-7,8

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	C_{H_2O} , μM	C_{O_2} , μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác 10FTO/Ti									
87	250,7	256,3	813,8	35,3	22,2	34,5	3,068	3,659	-16,1
88	240,7	256,3	903,6	40,0	22,7	39,2	2,707	3,565	-24,1
89	229,7	256,3	1003,0	44,0	26,0	43,0	2,367	3,485	-32,1
90	288,0	256,3	434,8	20,4	9,6	19,9	3,763	3,917	-3,9
91	272,8	256,3	571,9	26,4	12,9	25,8	3,312	3,799	-12,8
92	259,6	256,3	690,2	31,3	16,3	30,6	2,874	3,705	-22,4
93	251,7	256,3	761,1	35,2	16,5	34,5	2,529	3,628	-30,3
94	298,5	256,3	345,6	15,7	5,1	15,4	3,206	3,589	-10,7
95	280,6	256,3	506,4	22,8	9,0	22,3	2,834	3,583	-20,9
96	269,1	256,3	610,4	27,3	11,6	26,7	2,516	3,547	-29,1
97	261,2	256,3	681,4	31,1	12,1	30,4	2,248	3,499	-35,8
98	276,4	256,3	613,5	24,4	28,7	10,0	4,642	3,700	25,5
99	245,4	256,3	892,6	34,3	40,3	19,5	4,096	3,551	15,3
100	233,9	256,3	996,6	39,1	46,0	20,5	3,638	3,497	4,0
101	216,0	256,3	1157,5	44,8	52,7	26,0	3,196	3,375	-5,3
102	201,8	256,3	1285,2	49,7	58,5	29,6	2,832	3,275	-13,5
103	181,3	256,3	1469,6	56,4	66,3	35,5	2,215	3,114	-28,9
104	318,5	256,3	217,1	8,2	9,6	1,1	2,817	3,379	-16,6
105	301,7	256,3	368,5	14,9	17,6	3,2	2,708	3,674	-26,3
106	289,6	256,3	477,3	19,6	23,1	5,1	2,596	3,720	-30,2
107	277,5	256,3	586,1	24,5	28,8	6,6	2,496	3,719	-32,9
108	263,8	256,3	709,0	29,5	34,8	9,3	2,396	3,675	-34,8
109	251,7	256,3	817,8	34,1	40,1	11,5	2,300	3,622	-36,5

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	C_{H-O} , μM	C_{O-O} , μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác 5CTO/Ti									
1	95,3	256,3	1021,8	36,0	42,3	35,2	3,112	2,522	23,4
2	83,8	256,3	1125,1	39,6	46,6	38,8	2,539	2,365	7,4
3	74,3	256,3	1210,3	42,6	50,2	41,7	2,040	2,228	-8,4
4	58,8	256,3	1350,1	47,6	56,0	46,5	1,363	1,981	-31,2
5	134,5	256,3	1234,3	43,5	51,2	42,5	3,929	2,996	31,2
6	119,6	256,3	1368,0	48,2	56,7	47,1	3,280	2,826	16,1
7	107,4	256,3	1477,5	52,0	61,2	50,9	2,702	2,678	0,9
8	88,5	256,3	1647,8	58,0	68,3	56,8	1,877	2,431	-22,8
9	167,6	256,3	1551,0	54,6	64,3	53,4	4,458	3,344	33,3
10	154,7	256,3	1666,5	58,7	69,1	57,4	3,785	3,214	17,8
11	138,5	256,3	1812,5	63,8	75,1	62,4	3,213	3,041	5,7
12	118,9	256,3	1988,8	70,1	82,4	68,5	3,329	2,818	18,1
13	95,9	256,3	2195,6	77,3	91,0	75,6	1,678	2,531	-33,7
14	261,5	256,3	1295,2	45,6	53,7	44,6	5,670	4,177	35,7
15	249,3	256,3	1404,7	49,5	58,2	48,4	4,941	4,079	21,1
16	218,9	256,3	1678,3	59,1	69,6	57,8	4,284	3,823	12,1
17	204,7	256,3	1806,0	63,6	74,9	62,2	3,714	3,697	0,5
18	176,4	256,3	2061,4	72,6	85,4	71,0	2,806	3,431	-18,2
19	155,4	256,3	2250,0	79,2	93,2	77,5	2,109	3,221	-34,5
20	325,0	256,3	1283,4	45,2	53,2	44,2	6,290	4,656	35,1

Thí nghiệm	C_{CA} , μM	C_{O_2} , μM	C_{CO_2} , μM	C_{H_2O} , μM	C_{O_2} , μM	C_{H^+} , μM	r , $\mu\text{M}/\text{min}$	r_{cal} , $\mu\text{M}/\text{min}$	Δ , %
Xúc tác 5CTO/Ti									
21	294,6	256,3	1557,0	54,8	64,5	53,6	5,551	4,434	25,2
22	275,0	256,3	1733,4	61,1	71,8	59,7	4,921	4,284	14,9
23	255,4	256,3	1909,8	67,3	79,1	65,8	4,343	4,129	5,2
24	225,0	256,3	2183,4	76,9	90,5	75,2	3,398	3,876	-12,3
25	187,8	256,3	2517,9	88,7	104,4	86,7	2,647	3,542	-25,3
26	377,0	256,3	1459,6	51,4	60,5	50,3	6,435	5,015	28,3
27	356,1	256,3	1648,1	58,0	68,3	56,8	5,701	4,874	17,0
28	332,4	256,3	1860,9	65,5	77,1	64,1	5,073	4,710	7,7
29	315,5	256,3	2012,9	70,9	83,4	69,3	4,495	4,589	-2,1
30	279,7	256,3	2335,2	82,3	96,8	80,4	3,544	4,321	-18,0
31	247,3	256,3	2627,1	92,5	108,9	90,5	2,776	4,064	-31,7
32	262,8	231,3	620,7	21,9	25,7	21,4	4,750	3,776	25,8
33	243,2	231,3	797,0	28,1	33,0	27,5	4,116	3,634	13,3
34	225,7	231,3	955,1	33,6	39,6	32,9	3,593	3,501	2,6
35	209,5	231,3	1101,1	38,8	45,6	37,9	3,129	3,374	-7,3
36	195,3	231,3	1228,8	43,3	50,9	42,3	2,718	3,258	-16,6
37	179,1	231,3	1374,7	48,4	57,0	47,4	2,061	3,120	-33,9
38	190,5	237,5	1307,3	46,5	52,3	46,5	3,983	3,295	20,9
39	181,8	237,5	1386,4	49,3	55,5	49,3	3,126	3,218	-2,9
40	167,6	237,5	1514,1	53,8	60,6	53,8	2,463	3,090	-20,3

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác 5CTO/Ti									
41	187,8	243,8	1349,7	47,5	55,9	46,5	4,065	3,368	20,7
42	169,6	243,8	1513,8	53,3	62,7	52,1	3,250	3,201	1,5
43	157,4	243,8	1623,3	57,2	67,3	55,9	2,599	3,084	-15,7
44	211,5	250,0	1107,1	39,0	45,9	38,1	4,828	3,664	31,8
45	193,2	250,0	1271,3	44,8	52,7	43,8	3,888	3,503	11,0
46	185,1	250,0	1344,3	47,3	55,7	46,3	3,131	3,429	-8,7
47	171,6	250,0	1465,9	51,6	60,8	50,5	2,522	3,301	-23,6
48	250,0	256,3	705,6	24,9	29,2	24,3	4,530	3,472	30,5
49	235,1	256,3	839,4	29,6	34,8	28,9	3,694	3,368	9,7
50	221,6	256,3	961,0	33,8	39,8	33,1	3,001	3,270	-8,2
51	210,8	256,3	1058,3	37,3	43,9	36,5	2,456	3,190	-23,0
52	202,7	256,3	1131,3	39,8	46,9	39,0	1,996	3,128	-36,2
53	293,2	256,3	328,1	11,6	13,6	11,3	3,766	3,157	19,3
54	275,7	256,3	486,2	17,1	20,2	16,7	3,236	3,065	5,6
55	265,5	256,3	577,4	20,3	23,9	19,9	2,802	3,009	-6,9
56	254,1	256,3	680,8	24,0	28,2	23,5	2,408	2,944	-18,2
57	245,9	256,3	753,8	26,6	31,2	26,0	2,080	2,897	-28,2
58	235,1	256,3	851,1	30,0	35,3	29,3	1,791	2,833	-36,8
59	306,1	256,3	243,2	8,6	10,1	8,4	3,606	2,675	34,8
60	287,2	256,3	413,4	14,6	17,1	14,2	3,078	2,596	18,6

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H_2O}, \mu M$	$C_{O_2O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác 5CTO/Ti									
61	277,7	256,3	498,6	17,6	20,7	17,2	2,628	2,554	2,9
62	266,2	256,3	602,0	21,2	24,9	20,7	2,243	2,502	-10,3
63	257,4	256,3	681,0	24,0	28,2	23,5	1,926	2,461	-21,7
64	249,3	256,3	754,0	26,6	31,2	26,0	1,639	2,422	-32,3
65	316,9	256,3	97,3	3,4	4,0	3,4	2,983	2,212	34,9
66	302,0	256,3	231,1	8,1	9,6	8,0	2,630	2,173	21,0
67	290,5	256,3	334,4	11,8	13,9	11,5	2,323	2,135	8,8
68	282,4	256,3	407,4	14,3	16,9	14,0	2,048	2,106	-2,8
69	268,9	256,3	529,0	18,6	21,9	18,2	1,809	2,056	-12,0
70	261,5	256,3	595,9	21,0	24,7	20,5	1,595	2,028	-21,4
71	247,3	256,3	723,6	25,5	30,0	24,9	1,245	1,973	-36,9
72	297,5	256,3	411,7	6,0	20,2	16,8	4,818	4,171	15,5
73	274,3	256,3	619,8	11,3	30,0	24,9	4,320	4,095	5,5
74	249,1	256,3	846,9	18,8	39,7	33,0	3,874	3,950	-1,9
75	236,5	256,3	960,4	20,3	45,8	38,0	3,494	3,861	-9,5
76	221,8	256,3	1092,8	24,5	51,5	42,8	3,133	3,752	-16,5
77	207,6	256,3	1220,5	28,1	57,3	47,6	2,809	3,640	-22,8
78	183,9	256,3	1433,4	35,4	66,2	55,0	2,259	3,438	-34,3
79	319,0	256,3	255,6	1,1	9,4	7,8	2,207	2,959	-25,4
80	308,5	256,3	350,2	2,2	14,6	12,1	2,188	3,343	-34,5
81	144,0	256,3	1830,6	39,5	84,0	69,9	1,916	2,940	-34,8
82	270,1	256,3	643,3	24,6	16,5	24,1	4,585	3,786	21,1
83	249,1	256,3	832,5	32,0	22,8	31,3	3,989	3,725	7,1
84	233,9	256,3	969,6	37,3	27,6	36,5	3,495	3,652	-4,3

Thí nghiệm	$C_{CA}, \mu M$	$C_{O_2}, \mu M$	$C_{CO_2}, \mu M$	$C_{H-O}, \mu M$	$C_{O-O}, \mu M$	$C_{H^+}, \mu M$	$r, \mu M/min$	$r_{cal}, \mu M/min$	$\Delta, \%$
Xúc tác 5CTO/Ti									
85	220,2	256,3	1092,6	43,2	29,6	42,3	3,083	3,559	-13,4
86	210,7	256,3	1177,7	46,7	32,2	45,6	2,689	3,497	-23,1
87	198,7	256,3	1286,5	51,2	35,5	50,0	2,367	3,411	-30,6
88	282,7	256,3	525,3	23,4	13,6	22,9	3,978	4,339	-8,3
89	266,4	256,3	671,9	29,7	17,5	29,0	3,477	4,192	-17,0
90	250,7	256,3	813,8	35,3	22,2	34,5	3,068	4,062	-24,5
91	240,7	256,3	903,6	40,0	22,7	39,2	2,707	3,961	-31,7
92	288,0	256,3	434,8	20,4	9,6	19,9	3,763	4,379	-14,1
93	272,8	256,3	571,9	26,4	12,9	25,8	3,312	4,236	-21,8
94	259,6	256,3	690,2	31,3	16,3	30,6	2,874	4,124	-30,3
95	251,7	256,3	761,1	35,2	16,5	34,5	2,529	4,041	-37,4
96	298,5	256,3	345,6	15,7	5,1	15,4	3,206	4,033	-20,5
97	280,6	256,3	506,4	22,8	9,0	22,3	2,834	4,006	-29,3
98	269,1	256,3	610,4	27,3	11,6	26,7	2,516	3,958	-36,4
99	303,8	256,3	367,6	14,5	17,1	4,1	5,261	4,098	28,4
100	276,4	256,3	613,5	24,4	28,7	10,0	4,642	4,100	13,2
101	245,4	256,3	892,6	34,3	40,3	19,5	4,096	3,923	4,4
102	233,9	256,3	996,6	39,1	46,0	20,5	3,638	3,862	-5,8
103	216,0	256,3	1157,5	44,8	52,7	26,0	3,196	3,724	-14,2
104	201,8	256,3	1285,2	49,7	58,5	29,6	2,832	3,612	-21,6
105	181,3	256,3	1469,6	56,4	66,3	35,5	2,215	3,433	-35,5
106	318,5	256,3	217,1	8,2	9,6	1,1	2,817	3,794	-25,8
107	301,7	256,3	368,5	14,9	17,6	3,2	2,708	4,093	-33,8
108	303,8	256,3	367,6	14,5	17,1	4,1	5,261	4,098	28,4
109	289,6	256,3	477,3	19,6	23,1	5,1	2,596	4,133	-37,2

Phụ lục 3,41, Quá trình hấp phụ và giải hấp trên xúc tác Ti-a, ATO và 33ATO/Ti,

Ti-a, $C_{\text{cat}} = 0,25 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$				ATO, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %	t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
0	0,654	51,6	0	0	0,646	50,9	0
5	0,649	51,2	0,8	5	0,639	50,4	1,1
10	0,648	51,1	0,9	10	0,638	50,3	1,2
15	0,642	50,6	1,8	15	0,632	49,8	2,2
20	0,637	50,2	2,6	20	0,637	50,2	1,4
25	0,649	51,2	0,8	25	0,639	50,4	1,1
30	0,643	50,7	1,7	30	0,633	49,9	2,0
40	0,633	49,9	3,2	40	0,633	49,9	2,0
50	0,621	48,9	5,0	50	0,631	49,7	2,3
60	0,640	50,4	2,1	60	0,634	50,0	1,9
75	0,635	50,1	2,9	75	0,635	50,1	1,7
90	0,633	49,9	3,2	90	0,633	49,9	2,0

33ATO/Ti, $C_{\text{cat}} = 0,75 \text{ g/L}$, $Q_{\text{air}} = 0,3 \text{ L/min}$, $\text{pH} = 3,8$			
t, min	Abs	CA, mg/L	X, %
0	0,657	51,8	0
5	0,647	51,0	1,5
10	0,648	51,1	1,4
15	0,642	50,6	2,3
20	0,639	50,4	2,7
25	0,644	50,8	2,0
30	0,643	50,7	2,1
40	0,643	50,7	2,1
50	0,641	50,5	2,4
60	0,644	50,8	2,0
75	0,645	50,8	1,8
90	0,647	51,0	1,5