

XÚC TÁC QUANG MICRO NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ TiO_2 - NANOCACBON MANG TRÊN VẬT LIỆU ĐỆM CACBON CÓ CẤU TRÚC

Đến Tòa soạn 14-7-2008

NGÔ TUẤN ANH¹, VŨ THỊ THU HÀ², NGUYỄN ĐÌNH LÂM³

¹Khoa Hóa học, Đại học Bách Khoa Đà Nẵng

²Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

ABSTRACT

□Composite TiO_2 /Carbon nano□ based photocatalysts are being investigated abundantly in the world because of their high photoactivity and their capacity in absorbing almost of sun□s irradiation. By absorbing a photon, these catalysts can promote the total oxidation of organic compounds to CO_2 , H_2O products. However, researches about this □composite□ are just for a the powder catalysts applications in a batch reactor. Their uses in the continuous system seem impossible. In Vietnam, these catalysts are completely untouched. Therefore, our researches are now focussed onto the new photocatalysts based on □composite TiO_2 commercial, sol-gel/carbon nano□ with macroscopic shaping. This new type of catalyst allows amplifying the photoactivity and reducing the cost. These catalysts were successfully applied in our laboratory for continuous systems to degradate organic compounds in waste water.

Keywords: Photocatalyst, carbon nanotube, carbon nanofiber, sol-gel, methylene blue.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, titan dioxit (TiO_2) được sử dụng như một xúc tác quang hóa để xử lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt là để loại các hợp chất độc hại trong nước thải [1, 2]. Hệ thống TiO_2 /UV được đầu tư nhiều trong các quá trình có sự có mặt của xúc tác quang hóa [3]. Tuy nhiên, chỉ có những bức xạ tử ngoại ứng với các photon có năng lượng lớn hơn 3,2 eV (năng lượng band-cấm của TiO_2) được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hóa. Phần bức xạ tử ngoại này chỉ chiếm khoảng 4% bức xạ mặt trời [4]. Do đó, các hướng nghiên cứu về tăng khả năng quang hóa của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến được phát triển rất nhiều để sử dụng có hiệu quả hơn đặc tính quang hóa loại vật liệu này.

Trong những nghiên cứu gần đây, người ta đặc biệt chú trọng đến việc áp dụng các dạng cacbon nano ống (CNT) và cacbon nano sợi (CNF) nhờ vào các đặc tính ưu việt của nó: khả năng dẫn điện rất tốt, đường kính có kích thước nano, độ hấp phụ cao và độ đen tuyệt đối [5]. Vật liệu CNT-CNF tạo được hiệu ứng hiệp đồng rất tích cực với TiO_2 , dẫn đến việc hình thành một hệ thống xúc tác có hoạt tính quang hóa rất mạnh ngay trên bề mặt [6].

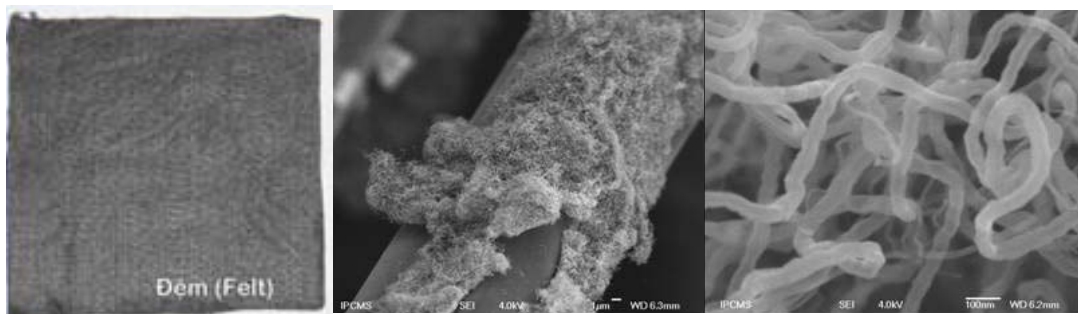
Tuy nhiên, hiện nay các loại xúc tác quang hóa trên cơ sở composit TiO_2 /CNT đã và đang được nghiên cứu nhiều nhưng chỉ dừng lại ở việc khảo sát trên hệ thống phản ứng gián đoạn. Xúc tác được tổng hợp dưới dạng bột gây khó khăn cho việc ứng dụng vào thực tế vì tốn chi phí cao cho hệ thống lọc xúc tác [7]. Hơn nữa,

phương pháp phổ biến hiện nay để đưa TiO_2 lên CNT là phương pháp sol-gel đi từ các tiền chất của alcoxít titan. Giá thành của alcoxít titan rất cao, cộng thêm các điều kiện khắc nghiệt khi nung thiêu kết ở nhiệt độ cao khi có mặt của carbon để tạo pha anatase (pha tinh thể hoạt tính quang hóa nhất của TiO_2) khiến cho giá thành xúc tác tăng lên rất nhiều.

Với những lí do như trên, nghiên cứu của chúng tôi hướng đến việc tổng hợp ra loại xúc tác quang hóa mới ở dạng composit của TiO_2 và nano carbon (carbon nano ống nhiều lớp MWNT và carbon nano sợi CNF) mang trên vật liệu có cấu trúc. Loại xúc tác mới của chúng tôi có hoạt tính tăng cường nhiều lần so với các loại đã từng được công bố, đồng thời giá thành giảm đáng kể nhờ việc tận dụng hoạt tính cao của pha anatase TiO_2 thương mại có trong thành phần xúc tác. Việc kiểm tra hoạt tính quang hóa của xúc tác được thực hiện bằng phản ứng phân hủy metylen xanh dưới bức xạ ánh sáng mặt trời trong hệ thống thiết bị phản ứng gián đoạn và liên tục.

1. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác được tổng hợp với 3 hợp phần: TiO_2 thương mại, TiO_2 sol-gel và carbon nano ống đa lớp (MWNT) hoặc carbon nano sợi (CNF). TiO_2 sol-gel được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. MWNT và CNF được tổng hợp theo phương pháp lắng đọng hơi hóa chất (CVD) với sự sử dụng xúc tác Fe và Ni tương ứng. CNF được phát triển và định hình trên các tấm đệm (felt) carbon. Đây là các sản phẩm thu được từ các công trình nghiên cứu về carbon nano của Tiến sĩ Nguyễn Đình Lâm, Trường ĐHBK, Đại học Đà Nẵng. Hình 1 mô tả hình ảnh bên ngoài và cấu trúc của CNF sau khi phát triển và định hình trên đệm carbon thu được từ kính hiển vi điện tử quét (SEM). TiO_2 thương mại (99% dạng anatase, kích thước hạt trung bình là 1,7 micromet) từ tập đoàn SENSIENT được sử dụng trực tiếp, không chịu bất kỳ một quá trình xử lý tiếp theo nào.



Hình 1: Ảnh bên ngoài và cấu trúc của CNF sau khi phát triển trên đệm carbon thu được từ kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Chúng tôi đã tiến hành tổng hợp xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO_2 , với tên gọi micronanocomposit, bằng cách “dán” TiO_2 thương mại có kích thước trung bình 1,7 micromet (TiO_2 TM) lên MWNT và CNF (sau khi phát triển trên đệm carbon) thông qua lớp TiO_2 sol-gel cũng có chiều dày cỡ nano. Tên gọi cho các loại xúc tác TiO_2 (TM)/ TiO_2 (sol-gel) trên vật liệu MWNT và CNF tương ứng là micronano composit 1 và micronanocomposit 2 với các tỷ lệ khối lượng như sau:

Xúc tác micronanocomposit 1: $\text{TiO}_2(\text{TM})/\text{TiO}_2$ sol-gel/MWNT = 1/0,25/0,05.

Xúc tác micronanocomposit 2: $\text{TiO}_2(\text{TM})/\text{TiO}_2$ sol-gel/CNF = 0,8/0,2/0,7.

Trong cả hai loại xúc tác này, pha anatase của TiO_2 thương mại được sử dụng với vai trò là pha quang hoạt chính trong xúc tác của chúng tôi. Điều này làm giảm đáng kể giá thành xúc tác “composit” và hoạt tính tăng mạnh sau khi nung ở 350°C .

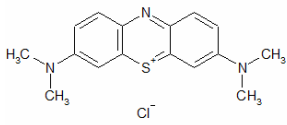
2. Phân tích đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính quang hóa của xúc tác được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của bức xạ ánh sáng.

Chất phản ứng

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá hoạt tính qua khả năng phân hủy Metylen xanh. Các thông tin của metylen xanh (MB) được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Một số thông số của metylen xanh

Công thức	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Cấu trúc	
Độ hòa tan trong nước, g/l	50
Màu	Xanh da trời
Bước sóng hấp thụ cực đại (cm^{-1})	650

Metylen xanh dạng bột ban đầu được pha vào nước cất theo các nồng độ cho trước (50, 100 và 200 mg/l). Dung dịch H_2SO_4 và NaOH loãng được sử dụng để điều chỉnh pH của nguyên liệu phản ứng ban đầu.

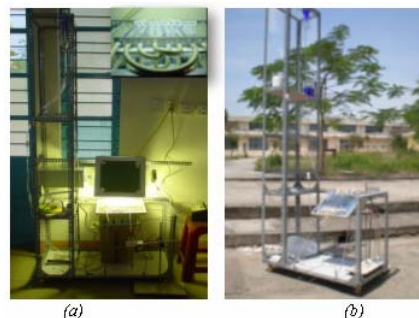
Nguồn sáng

Chúng tôi sử dụng 2 nguồn bức xạ ánh sáng khác nhau: đèn cao áp hơi thủy ngân (Osram 250 W) - cường độ sáng tại vị trí trên bề mặt ống phản ứng là 57 klux tương đương với $83,4 W/m^2$ và ánh sáng mặt trời được dùng từ 10 h đến 15 h hàng ngày, cường độ sáng trung bình tại bề mặt ống phản ứng là 78 klux tương đương với $114,2 W/m^2$.

Thiết bị phản ứng (TBPU)

Trong hệ thống phản ứng gián đoạn, chúng tôi sử dụng TBPU hình trụ bằng thủy tinh, đường kính 100 mm, dung tích 300 ml. Hệ thống TBPU liên tục được thiết kế và chế tạo tại phòng thí nghiệm Lọc hóa dầu, trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng, gồm các ống thủy

tinh có đường kính 6 mm, bề dày thành ống 0,4 mm; được bố trí ở giữa hệ thống các tấm kính phản quang (hình 2). Lưu lượng xử lý qua TBPU được điều khiển bằng van.



Hình 2: Hệ thống thiết bị phản ứng

- (a): Dưới đèn cao áp hơi thủy ngân
(b): dưới ánh sáng mặt trời

3. Qui trình phản ứng và phân tích mẫu

a) Hệ thống phản ứng gián đoạn

Một lượng xúc tác tương đương 0,2 g TiO_2 được cho vào TBPU (TiO_2 TM, TiO_2 sol-gel, TiO_2 sol-gel/CNT và micronanocompozit 1, sau đó thêm 100 ml dung dịch MB 200 mg/l đã điều chỉnh pH = 3. Hỗn hợp được khuấy từ trong bóng tối trong 1 h để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Mẫu đầu tiên được lấy ra để xác định nồng độ MB ban đầu trước khi phản ứng. Sau đó hỗn hợp huyền phù được chiếu sáng bằng đèn cao áp thủy ngân và khuấy từ liên tục với tốc độ không đổi. Mẫu được lấy ra theo chu kỳ trong suốt thời gian phản ứng. Sau khi ly tâm tách xúc tác, nồng độ MB trong mẫu được xác định bằng độ hấp thụ quang trên máy UV-Vis (JENWAY 6305) ở bước sóng 650 nm và xác định chỉ số COD theo ASTM D1252 tại Trung tâm ứng dụng Tiến bộ Khoa học và Công nghệ, Sở Khoa học và Công nghệ Đà Nẵng.

b) Hệ thống phản ứng liên tục

Một lượng xúc tác tương đương 0,7 g TiO_2 (micronanocompozit 2 và TiO_2 TM- TiO_2 sol-gel—carbon hoạt tính) được cho vào TBPU dạng ống và lắp vào hệ thống. Dung dịch MB nồng độ 50 mg/l đã được điều chỉnh pH = 3 được cho chảy qua hệ thống thiết bị phản ứng với lưu lượng được khống chế. Toàn bộ các ống phản ứng được chiếu sáng bằng đèn hoặc ánh

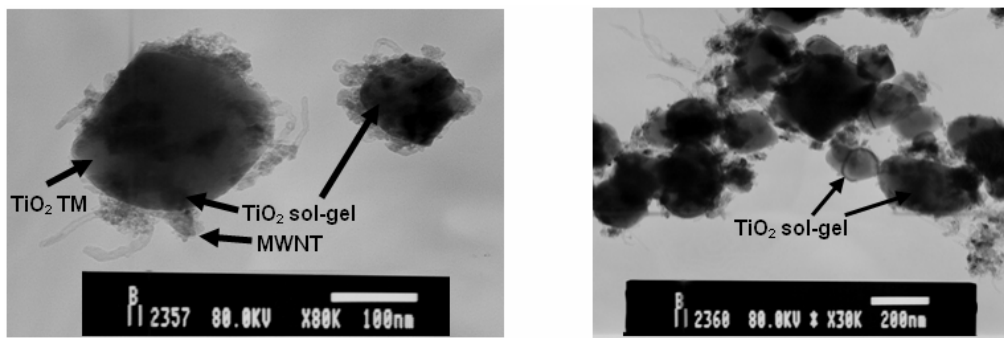
sáng mặt trời. Quá trình phân tích mẫu được thực hiện tương tự đối với hệ thống phản ứng gián đoạn.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cấu trúc micronanocompozit 1

Các ảnh TEM của xúc tác micronanocompozit 1 thu được trên hình 3 chứng minh độ bền cơ học cao hệ xúc tác phức hợp này sau khi bị phân tán trong dung môi dưới

tác dụng của vi sóng cường độ cao. Hoàn toàn không có ống nano cacbon nào nằm riêng lẻ cho thấy toàn bộ các ống nano cacbon được “dán” rất tốt trên bề mặt hạt TiO_2 thương mại bằng lớp TiO_2 sol-gel. Tại mỗi vị trí có nano cacbon đều có TiO_2 sol-gel (vị trí có màu đen đậm trên ảnh), và bề dày lớp sol-gel có kích thước rất nhỏ, chưa đến 50 nm. Điều này cho thấy phương pháp tổng hợp xúc tác của chúng tôi rất khả thi và nhờ đó hoạt tính xúc tác rất cao đã được thực nghiệm chứng minh khi khảo sát phản ứng phân hủy MB dưới tác dụng của ánh sáng.



Hình 3: Ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) mô tả cấu trúc của micronanocompozit 1

b) Phân hủy metylen xanh dưới tác dụng của xúc tác quang hóa trên hệ thống phản ứng gián đoạn

Quan hệ giữa độ chuyển hóa và thời gian phản ứng trên các chất xúc tác khác nhau được thể hiện trên hình 4. Kết quả cho thấy rằng độ chuyển hóa của TiO_2 sol-gel thấp hơn TiO_2 thương mại (TiO_2 TM) do khả năng hấp phụ kém của nó [17]. Với mẫu TiO_2/CNT , giai đoạn đầu CNT hấp phụ mạnh MB nên làm giảm mạnh nồng độ MB trong dung dịch, tuy nhiên khi chiếu sáng thì nồng độ MB giảm chậm. Độ chuyển hóa của xúc tác micronanocompozit 1 lớn hơn TiO_2 TM khoảng 10%, và đạt 98% sau 3h chiếu sáng. Điều này chứng minh sự tồn tại của hiệu ứng hiệp đồng giữa cacbon nano và TiO_2 .

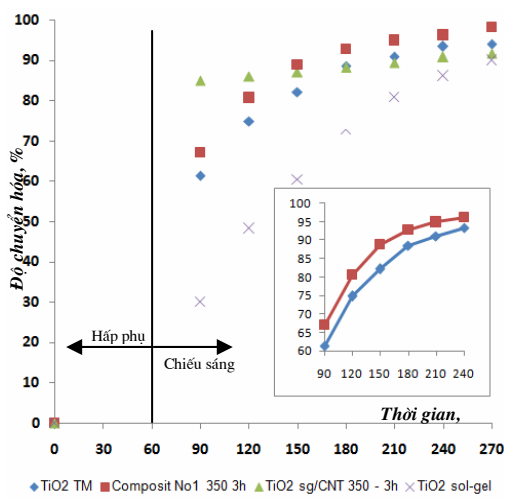
Một lượng xúc tác khác tương đương 0,2 g TiO_2 và 100 ml dung dịch MB 50 mg/l (đã được khống chế pH = 3 bằng dung dịch H_2SO_4 0,5 M) được cho vào TBPU. Hỗn hợp sau đó được đuổi hết không khí bằng CO_2 và đậy kín bằng nilon

trong suốt. Hỗn hợp huyền phù được khuấy trong bóng tối trong 1 h, sau đó được chiếu sáng bằng đèn cao áp thủy ngân trong 1 h. Mẫu dung dịch sau đó được ly tâm tách xúc tác và phân tích COD. Kết quả được thể hiện trên hình 5. Kết quả cho thấy mẫu micronanocompozit 1 có khả năng phân hủy triệt để hơn TiO_2 thương mại. Sau 1h chiếu sáng thì hầu như tất cả các hợp chất hữu cơ bị oxi hóa hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O . Cần phải chú ý rằng: ở điều kiện thường (25°C — 1 atm), lượng oxi hòa tan trong nước bão hòa ở 9 mg/l [10]. Như vậy có thể khẳng định rằng các nguyên tử hidro và oxi hoạt tính sinh ra trên bề mặt xúc tác từ quá trình quang điện phân nước đóng vai trò chính trong việc khử và oxi hóa các hợp chất hữu cơ.

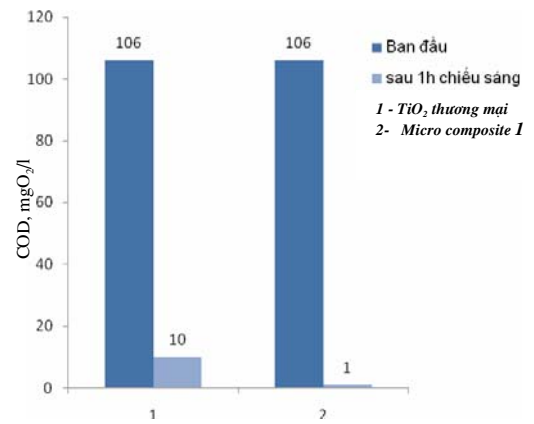
Với cấu trúc của loại TiO_2 nano tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, được kích thích bằng kim loại trên bề mặt, band-cấm tương ứng với chênh lệch mức năng lượng giữa vùng dẫn và vùng hóa trị phải lớn hơn hiệu điện thế điện phân H_2O , 1,23 eV, phù hợp với thế của quá trình điện phân H_2O

tạo H₂ và O₂: $E_C > E_{H_2O/H_2}$; $E_V < E_{O_2/H_2O}$ [11]. Tuy nhiên, quá trình điện phân H₂O bị hạn chế rất nhiều do quá trình kích thích chỉ đạt được với photon có năng lượng trong khoảng 1,6 — 1,9 eV [11], quá trình tái hợp giữa e⁻ và h⁺ diễn ra nhanh và hai quá trình khử-oxi hóa diễn ra đồng thời tại bề mặt TiO₂. Với cấu trúc của loại “micro nano composít 1”, quá trình quang điện phân H₂O có thể được kích thích bởi hầu hết các loại bức xạ trong vùng tử ngoại và khả kiến, tốc độ tái hợp của e⁻ và h⁺ giảm đi đáng kể và quá trình oxi hóa-khử

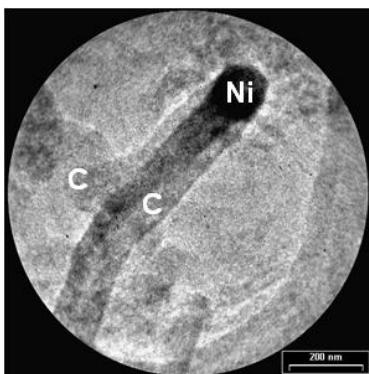
xảy ra tại nguyên tử kim loại trên cacbon nano (Fe, trong trường hợp MWNT, Ni trong trường hợp MWNF) và tại bề mặt TiO₂, đặc biệt là trong những dung dịch có nồng độ thấp (độ chuyển hóa cao). Phân tích kết quả thu được trên xúc tác micronanocomposit 2 cũng cho kết quả tương tự, tuy nhiên trên CNF hiệu quả quang điện phân cao hơn do các tâm kim loại tồn tại ở đỉnh của sợi nano carbon như đã được chứng minh trên các ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, hình 6) và quét (SEM, hình 7).



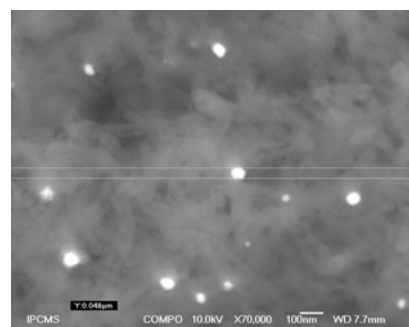
Hình 4: Độ chuyển hóa của metylen xanh theo thời gian



Hình 5: Giá trị COD của dung dịch trước và sau 1h chiếu sáng

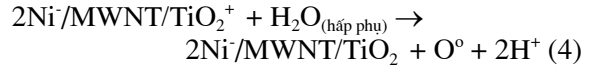
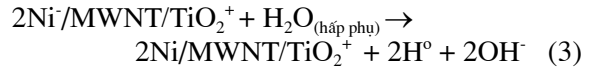
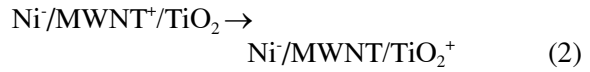
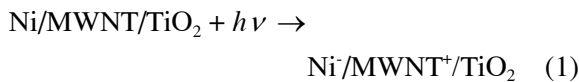


Hình 6: Ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) mô tả sự phát triển của CNF trên các tâm xúc tác nano Ni [12]

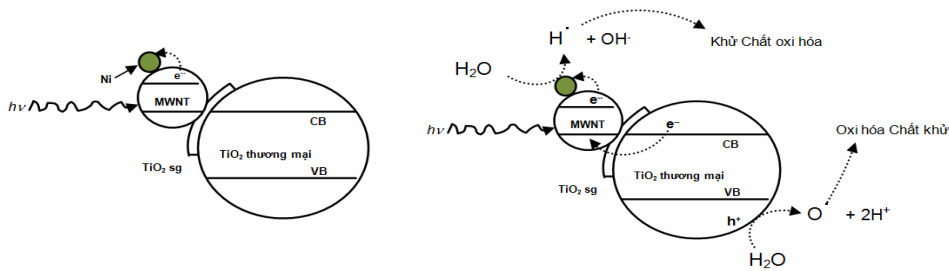


Hình 7: Ảnh thu được ở chế độ compo của kính hiển vi điện tử quét (SEM) vật liệu CNF tổng hợp trên xúc tác 1% Ni/đệm cacbon, chứng minh các tâm xúc tác Ni bị đẩy ra khỏi bề mặt chất mang trong quá trình phát triển CNF

Từ các kết quả thực nghiệm trên, chúng tôi đề xuất cơ chế hoạt động của xúc tác “micro nano composit” như sau: Khi được chiếu sáng, carbon nano sẽ là tâm hấp thụ ánh sáng mạnh, nhờ vào đặc tính nhạy sáng và quang bán dẫn của vật liệu carbon nano, ngay lập tức, electron quang dẫn được sinh ra tại TiO₂ thương mại (và cả TiO₂ sol-gel) di chuyển từ vùng dẫn (CB), qua lớp TiO₂ sol-gel và đến các tâm Ni (1) trên sợi carbon nano. Tại vùng hóa trị (VB) của TiO₂ hình thành lỗ trống quang dẫn (2). Các electron tại Ni thực hiện quá trình tạo Hydro nguyên tử từ H₂O (3), ngược lại, các lỗ trống trên TiO₂ thực hiện quá trình tạo oxi nguyên tử O cũng từ H₂O (4).



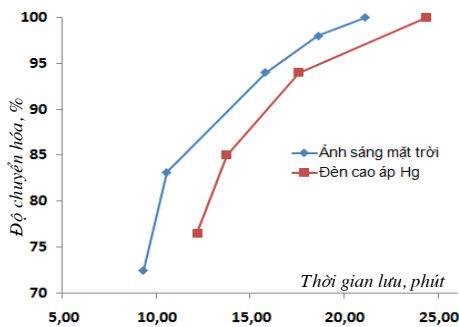
Oxi nguyên tử và hydro mới sinh này với hoạt tính rất mạnh sẽ thực hiện các quá trình oxi hóa và khử các chất hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Các quá trình này có thể được mô tả trên hình 8. Theo cơ chế này, bề dày lớp TiO₂ sol-gel ảnh hưởng rất lớn đến khả năng chuyển electron, bề dày càng nhỏ thì hiệu quả chuyển càng cao. Điều này được khẳng định rõ ràng khi chúng tôi tiến hành so sánh hoạt tính của 2 loại “composit” trên cơ sở CNF và carbon hoạt tính trên hệ thống liên tục, được trình bày ở phần tiếp theo.



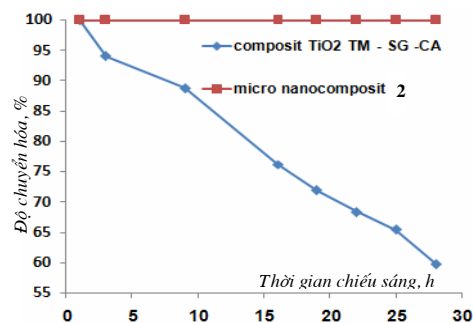
Hình 8: Cơ chế hoạt động của micro nano composit

b) Phân hủy metylen xanh dưới tác dụng của xúc tác quang hóa trên hệ thống phản ứng liên tục

Trên hệ thống này, thời gian lưu để đạt độ chuyển hóa MB 100% là 21 phút và 24 phút tương ứng với trường hợp chiếu bằng ánh sáng mặt trời và chiếu đèn cao áp thủy ngân. Quan hệ giữa thời gian lưu và độ chuyển hóa được thể hiện trên hình 9.



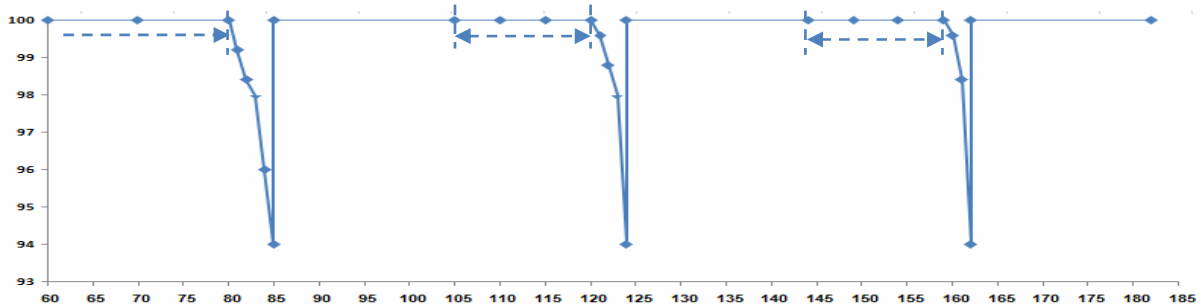
Hình 9: Độ chuyển hóa dưới đèn và ánh sáng mặt trời theo thời gian lưu



Hình 10: Độ chuyển hóa theo thời gian hoạt động của xúc tác “composit TiO₂ (TM)-SG / CA”

Một lượng xúc tác composit TiO_2 (TM)—SG—carbon hoạt tính (CA) với phương pháp tổng hợp tương tự được thử hoạt tính đồng thời để so sánh. Kết quả cho thấy mẫu xúc tác trên CA cho hiệu quả quang hóa rất thấp, độ bền cơ học kém và giảm hoạt tính nhanh chóng (hình 10). Có thể giải thích là do bề dày của lớp TiO_2 sol-gel rất nhỏ nhờ phân bố đều hơn trên bề mặt CNF kích thước nano so với trên CA có kích thước hạt lớn, khoảng vài chục đến vài trăm micromet. Sự so sánh này có thể được sử dụng để minh chứng khả năng quang dẫn và hiệu ứng synergic của CNF trong hệ xúc tác “micro nano composit 2”.

Để đánh giá độ bền của xúc tác, chúng tôi đã cho hệ thống hoạt động ở thời gian lưu cố định 24 phút và lấy mẫu phân tích định kỳ. Khi độ chuyển hóa giảm xuống còn 95%, chúng tôi sẽ tiến hành tái sinh xúc tác, rồi tiến hành tái sử dụng xúc tác. Xúc tác được tái sinh chỉ bằng cách cho chiếu sáng dưới dòng nước cất chảy liên tục trong 20h. Sự thay đổi độ chuyển hóa theo thời gian sử dụng và số lần tái sinh được thể hiện trên hình 11. Nguyên nhân của sự giảm hoạt tính xúc tác có thể được giải thích do các sản phẩm trung gian sinh ra trong quá trình phản ứng bị hấp phụ lên tâm xúc tác, có thể là các hợp chất chứa N, S và các chất khoáng (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) [13 - 16].



Hình 11: Độ chuyển hóa theo thời gian hoạt động của xúc tác Composit N21 TiO_2 TM-SG/MWNF

Hoạt tính của xúc tác được phục hồi sau mỗi lần tái sinh có thể được giải thích nhờ vào việc phân hủy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ trung gian bằng oxi và hydro nguyên tử trong quá trình quang điện phân nước. Kết quả cho thấy trong lần sử dụng đầu tiên, hoạt tính xúc tác rất ổn định, độ chuyển hóa đạt 100% trong vòng 80 h sử dụng, sau mỗi lần tái sinh, độ ổn định của xúc tác có giảm nhưng vẫn bảo đảm sự làm việc với độ chuyển hóa 100% trong một thời gian dài.

IV - KẾT LUẬN

Với nghiên cứu này, chúng tôi đã tạo ra được một loại xúc tác quang hóa hoàn toàn mới, trên cơ sở tổ hợp các vật liệu kích thước micro và nanomet, được mang lên vật liệu có cấu trúc.

Hoạt tính quang hóa của xúc tác mạnh và có thể hoạt động ổn định trong thời gian dài. Đặc biệt, hệ xúc tác này có thể được ứng dụng trong hệ thống xử lý nước thải liên tục để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời. Chi phí sản xuất xúc tác tính cho 1 gam TiO_2 được giảm đi đáng kể do sử dụng được các loại TiO_2 thương mại với pha anatase trong thành phần và giảm được lượng TiO_2 sol-gel. Cần phải chú ý rằng: chi phí để sản xuất TiO_2 sol-gel rất lớn bởi giá của alkoxide titan cao và chi phí vận hành lò nung để tạo dạng anatase rất lớn, do cần nhiệt độ nung cao (400 — 500°C) và môi trường khí trơ hoặc chân không để tránh đốt cháy carbon nano. Khi vận hành trên hệ thống nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của chúng tôi, kết quả xử lý rất tốt và chi phí vận hành rất nhỏ, gần như bằng “0” khi sử dụng năng lượng

mặt trời. Kết quả đầy tiềm năng của nghiên cứu này có thể được ứng dụng rộng rãi cho hệ thống công nghiệp trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ có trong nước thải mà các phương pháp truyền thống không thể thực hiện được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Mills, S.L. Hunte. J. Photochem. Photobiol. A 108, 1 (1997).
2. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. J. Photochem. Photobiol. C 1, 1 (2000).
3. O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. Chem. Rev., 93, 671 (1993).
4. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates. Surface Science Center, Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260.
5. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Appl. Catal. A 253, 337 (2003).
6. Wendong Wang, Philippe Serp, Philippe Kalck, Joaquim Luís Faria. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 235, 194 — 199 (2005).
7. Arie Dipareza Syafei, Cheng-Fang Lin, Chung-Hsin Wu. Journal of Colloid and Interface Science, 2008 (in press).
8. Cheewita Suwanchawalit, Sumpun Wongnawa. Applied Catalysis A: General, 338, 87 - 99 (2008).
9. Yongjun Chen, Dionysios D. Dionysiou. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244, 73 - 82 (2006).
10. Peter Askin, Physical chemistry (2006).
11. M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska. Journal of Power Sources 181, 46 - 55 (2008).
12. Nguyễn Đình Lâm. Báo cáo nghiệm thu đề tài cấp bộ, Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Nano cacbon (nanotube và nanofiber) bằng phương pháp phân hủy xúc tác các hợp chất chứa cacbon trong điều kiện Việt Nam (2008).
13. Jing Shang, Yongfa Zhu, Yaoguo Duw and Zili Xuw; Journal of Solid State Chemistry 166, 395 - 399 (2002).
14. V. Vorontsov, E. N. Kurkin, and E. N. Savinov; Journal of Catalysis, 186, 318 - 324 (1999).
15. Nuria González-García, José A. Ayllón, Xavier Doménech, José Peral. Applied Catalysis B: Environmental, 52, 69 - 77 (2004).
16. Eva Piera, José A. Ayllón, Xavier Doménech, José Peral. Catalysis Today, 76, 259 — 270 (2002).
17. A. Piscopo, D. Robert, J. V. Weber. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 139, 253 - 256 (2001).