NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TiO_2 VÀ Au-TiO_2 DÂY/ỐNG ỨNG DỤNG CHO QUANG XÚC TÁC XỬ LÝ METHYLENE BLUE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Lê Hoài Phương[1*], Huỳnh Quốc Trung[1] và Lê Thị Cẩm Tuyên[2]
[1]*Khoa Cơ bản, Trường Đại học Tây Đô*
[2]*Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Nam Cần Thơ*
(*Email: nlhphuong@tdu.edu.vn)

Ngày nhận: *15/4/2021*
Ngày phản biện: *01/6/2021*
Ngày duyệt đăng: *11/7/2021*

TÓM TẮT

Chất thải hữu cơ là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái và nguồn nước sinh hoạt. Nghiên cứu nhằm mục tiêu chế tạo vật liệu dây/ống nano TiO_2 (TNWs/TNAs) và Au hạt nano đính lên TNWs/TNAs (Au-TNWs/TNAs) để xử lý hiệu quả methylene blue (MB) với hoạt tính quang xúc tác được tăng cường. Kết quả nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu dây/ống nano TiO_2 (TNWs/TNAs) và (Au-TNWs/TNAs) trên đế titan bằng phương pháp oxy hóa anod. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các vật liệu nano thu được là TiO_2 pha anatase với định hướng chủ đạo là (004), (101) và (116). Ngoài ra, TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs đều là vật liệu đa tinh thể với kích thước hạt tinh thể trong khoảng 30,1 - 33 nm. Ảnh hiển vi điện tử quét xác nhận cấu trúc dây/ống nano TiO_2 với chiều dài dây nano khoảng 2 µm, và cấu trúc hạt nano Au đính lên trên bề mặt dây/ống nano TiO_2. Các cấu trúc này phù hợp cho việc cung cấp diện tích bề mặt riêng lớn và dẫn truyền điện tích tốt. Khả năng quang xúc tác (QXT) của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs được đánh giá thông qua việc phân hủy chất hữu cơ MB. Kết quả là MB được loại bỏ hơn 95% sau 90 phút phản ứng với TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs trong điều kiện chiếu sáng bằng bức xạ tử ngoại - khả kiến 120 mW/cm^2. Hằng số tốc độ phản ứng của quá trình QXT đạt giá trị cao, với k = 21,6 ×10^{-3} ph^{-1} đối với TNWs/TNAs và 23,8 ×10^{-3} ph^{-1} Au-TNWs/TNAs. Kết quả này cho thấy việc đính hạt nano Au lên TiO_2 sẽ giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 nhờ vào hiệu ứng hấp thụ plasmon bề mặt ở nano Au. Như vậy, TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs là những vật liệu nano QXT có hoạt tính rất tốt cho ứng dụng xử lý chất thải hữu cơ MB.

Từ khóa: *Vật liệu nano TiO_2, Au-TiO_2, chất xúc tác quang, methylene blue, hiệu ứng hấp thụ Plasmon*

Trích dẫn: Nguyễn Lê Hoài Phương, Huỳnh Quốc Trung và Lê Thị Cẩm Tuyên, 2021. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano TiO_2 và Au- TiO_2 dây/ống ứng dụng cho quang xúc tác xử lý methylene blue trong môi trường nước. Tạp chí Nghiên cứu khoa học và Phát triển kinh tế Trường Đại học Tây Đô. 12: 310-320.

Ths. Nguyễn Lê Hoài Phương – Giảng viên Khoa Cơ bản, Trường Đại học Tây Đô

1. GIỚI THIỆU

Chất thải hữu cơ là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái và nguồn nước sinh hoạt (Sy et al., 2015; Thuy, 2013). Trong nghiên cứu, methylene blue (MB) được xem là mô hình chuẩn - đại diện cho chất thải hữu cơ. MB là một loại thuốc nhuộm baze được sử dụng phổ biến trong ngành công nghiệp dệt nhuộm; MB là chất thải khó phân hủy, gây mất mĩ quan, ảnh hưởng xấu đến quá trình sản xuất và sinh hoạt khi thải vào nguồn nước. Do đó, để hạn chế tác động xấu của chất thải hữu cơ nói cung và MB nói riêng đến động thực vật và sức khỏe con người, việc nghiên cứu xử lý hiệu quả các chất thải trên là yêu cầu khoa học có tính cấp thiết.

Gần đây, quá trình oxy hóa bậc cao (AOPs) được áp dụng trong xử lý nước ô nhiễm chứa nhiều chất có độ bền hóa học cao. AOPs cho phép oxy hóa gần như hoàn toàn các hóa chất ô nhiễm thành các sản phẩm như CO_2, nước, các hợp chất vô cơ, hoặc ít nhất thành các sản phẩm có khả năng phân hủy sinh học hoặc ít độc hơn (Nie et al., 2009; Andreozzi et al., 1999). AOPs hoạt động dựa trên sự hình thành các gốc oxy hóa mạnh $^{\bullet}OH$ và $O_2^{\bullet-}$ thông qua việc sản sinh các electron (e^-) và lỗ trống (h^+) khi chất bán dẫn được chiếu bức xạ tử ngoại - khả kiến (UV/VIS). Ngày nay, công nghệ AOPs dùng vật liệu nano bán dẫn quang xúc tác (QXT) đã được công nhận là một trong những công nghệ triển vọng nhất để phân hủy các chất thải nguy hại, trong đó có chất thải hữu cơ.

Trong rất nhiều loại vật liệu có tính năng quang xúc tác như ZnO, Ta_2O_5, ZrO_2, TiO_2,… thì vật liệu TiO_2 rất được quan tâm nghiên cứu do khả năng oxy hóa - khử mạnh của h^+ và e^- quang sinh khi TiO_2 hấp thụ photon có bước sóng ngắn hơn 380 nm. Ngoài ra, TiO_2 là vật liệu bền hóa học, không độc, giá thành tương đối thấp, có khả năng tái sử dụng nhiều lần khi TiO_2 cấu trúc nano được chế tạo trên đế rắn. Do đó, chế tạo vật liệu nano xúc tác quang TiO_2 ứng dụng cho QXT phân hủy các chất thải hữu cơ nói chung và xử lý MB nói riêng thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu ở trong và ngoài nước (Jihperng et al., 2018). Tuy nhiên, TiO_2 có độ rộng vùng cấm rộng (khoảng 3.2 eV), nên chỉ hấp thụ được 4-5% quang phổ ánh sáng mặt trời (Pu et al., 2013). Gần đây, các nghiên cứu trên hệ vật liệu nano kim loại quý - chất bán dẫn cho thấy rằng hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng nhìn thấy (VIS) của vật liệu bán dẫn được tăng cường mạnh nhờ vào hiệu ứng plasmon xảy ra trên bề mặt nano kim loại (Pu & Wang, 2013). Hiệu ứng này tạo ra điện trường cục bộ trên cấu trúc nano kim loại quý (ví dụ: vàng (Au)) và do đó cho phép truyền điện tích hiệu quả hơn và cho phép hấp thụ quang mạnh ở vùng VIS (Huang & Zhang, 2013). Hơn nữa, hệ vật liệu này cũng thúc đẩy sự phân tách giữa electron và lỗ trống (e^- / h^+) và nhờ đó làm giảm tốc độ tái hợp giữa chúng (Huang et al., 2013). Thêm vào đó, sự khác nhau về mức Fermi của kim loại và chất bán dẫn có thể tạo nên chuyển dịch điện tử (electron) từ vùng dẫn (CB) của bán dẫn sang nano kim loại. Các electron kết hợp

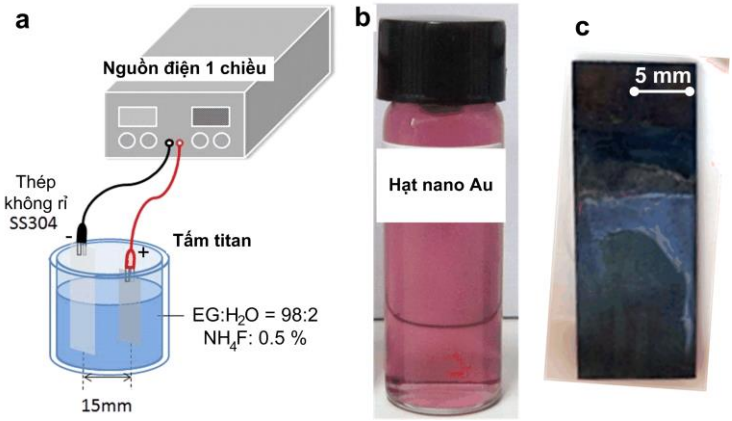
tạo cặp oxi hóa khử với môi trường xung quanh nhờ đó phân hủy được chất thải trong môi trường (Huang & Zhang, 2013).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu dây/ống nano TiO_2 (TNWs/TNAs) và Au hạt nano đính lên TNWs/TNAs (Au-TNWs/TNAs) nhằm mục tiêu xử lý hiệu quả MB với hoạt tính QXT được tăng cường. Thêm vào đó, công nghệ chế tạo, tính chất vật liệu và động học quá trình phản ứng QXT phân hủy MB của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs cũng được nghiên cứu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chế tạo vật liệu dây/ống nano TiO_2 (TNWs/TNAs)

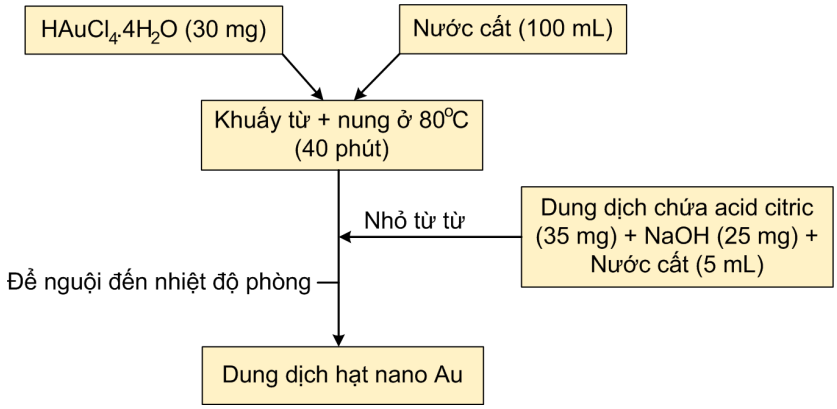
Cấu trúc dây/ống nano TiO_2 được mộc trên tấm titan (độ tinh khiết 99.9%, diện tích 1 x 1,5 cm^2, bề dày 0.5 mm) bằng phương pháp anốt hóa (Hình 1). Trước khi tiến hành anốt hóa, tấm titan được rửa trong bể rung siêu âm với acetone, ethanol và nước khử ion. Dung dịch anốt hóa được chế tạo từ EG:nước (tỉ lệ khối lượng 98:2) và 0.5% muối NH_4F. Hiệu điện thế được dùng là 30 V và thời gian anốt hóa 3 giờ để chế tạo cấu trúc dây/ống nano TiO_2 trên tấm titan. Sau quá trình oxy hóa anốt, mẫu được rửa bằng ethanol để loại bỏ hydrat bề mặt. Tất cả các quy trình thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng.



Hình 1. (a) Hệ thống anod hóa để chế tạo TNWs/TNAs; (b) Dung dịch hạt nano Au; (c) Mẫu Au-TNWs/TNAs sau khi ủ nhiệt

2.2. Chế tạo hạt nano Au

Vật liệu hạt nano Au được điều chế bằng phương pháp khử hóa học, trong đó nước (100 mL) chứa $HAuCl_4.4H_2O$ (30 mg) và axit citric (35 mg) được khuấy ở 80 °C. Chi tiết quy trình được trình bày trong Hình 2. Dung dịch chứa hạt nano Au có màu hồng nhạt như ở Hình 1(b).



Hình 2. Sơ đồ tóm tắt quy trình chế tạo hạt nano Au

2.3. Chế tạo vật liệu hạt nano Au đính lên dây/ống nano TiO_2 (Au-TNWs/TNAs)

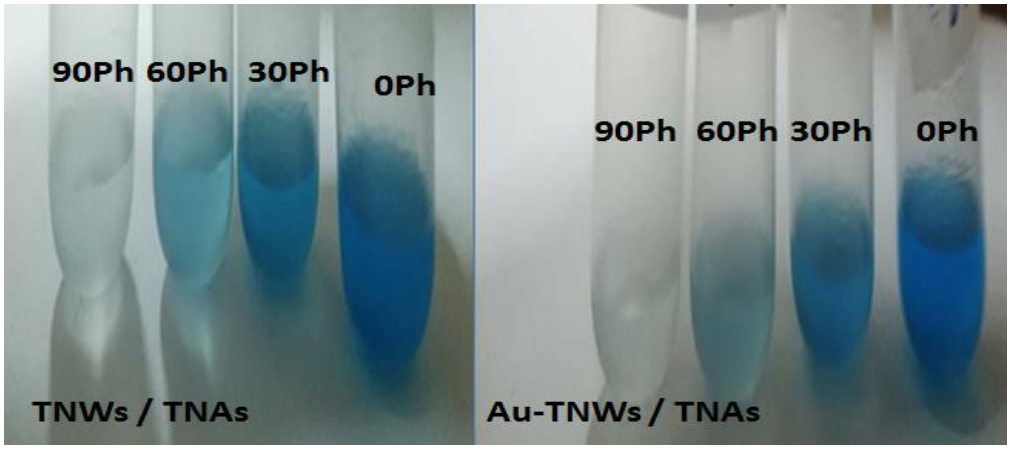
Au-TNWs/TNAs được điều chế bằng cách ngâm mẫu TNWs/TNAs trong dung dịch Au trong 15 phút ở nhiệt độ phòng. Dung dịch nano Au được đánh siêu âm trước khi ngâm mẫu. Các mẫu sau đó được ủ nhiệt ở 400 °C trong 1 giờ trong không khí để tinh thể hóa hệ vật liệu Au-TNWs/TNAs và tăng cường sự tiếp xúc giữa Au và TNWs/TNAs. Mẫu Au-TNWs/TNAs sau ủ nhiệt như ở hình 1(c).

2.4. Xác định tính chất vật liệu của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs

Cấu trúc tinh thể của mẫu vật liệu được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X dùng bức xạ từ nguồn Cu K_α (bước song 1,5406 Å) ở chế độ đo 2θ – θ (XRD, máy Bruker D8). Hình thái học của các mẫu nghiên cứu được quan sát bằng ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL JSM-6500) với độ phóng đại 40000 lần. Thành phần nguyên tử của mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) với đầu dò Oxford Instrument ở điện áp tăng tốc 15 kV trên máy SEM JSM-6500.

2.5. Đánh giá khả năng quang xúc tác của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs

Hoạt tính QXT của màng TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy MB nồng độ 3,7 x 10^{-5} M. Công thức phân tử của MB là $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$. Mẫu vật liệu TNWs/TNAs hoặc Au-TNWs/TNAs được cho vào cốc thủy tinh chứa 30 ml MB. Sau đó, chiếu sáng cốc bằng bức xạ UV-Vis bằng đèn Xenon công suất 100 W (mật độ công suất khoảng 120 mW/cm^2). Cách mỗi 30 phút thì 1 ml MB được lấy ra để đo phổ hấp thụ bằng máy quang phổ UV-Vis (Hitachi U-2900). Hình 3 cho thấy các mẫu dung dịch MB ban đầu (0 phút) và sau phản ứng QXT với TNWs/TNAs hoặc Au-TNWs/TNAs ở các thời gian phản ứng khác nhau (30, 60, 90 phút). Ta thấy rằng, thời gian phản ứng càng tăng thì màu xanh đặc trưng của MB nhạt dần, thậm chí mẫu gường như mất màu hoàn toàn sau thời gian phản ứng 90 phút (Hình 3).

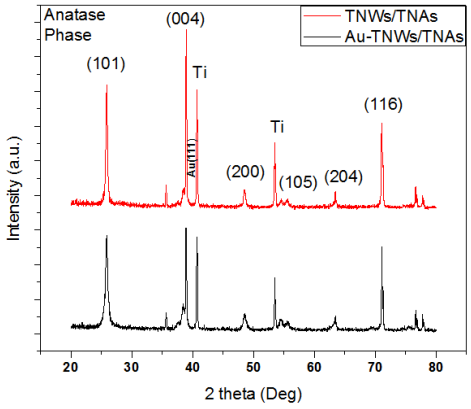


Hình 3. Mẫu Xanh Methylene (MB) ban đầu và sau phản ứng quang xúc tác với NWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs ở các thời gian phản ứng khác nhau từ 0 - 90 phút trong điều kiện chiếu sáng bằng bức xạ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) bằng đèn Xenon với mật độ công suất 120 mW/cm^2

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs

Hình 4 cho thấy phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs, các phổ XRD này xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ chính ở các vị trí góc 38,9 °, 25.86 ° và 71,1 °, tương ứng với các mặt mạng (004), (101) và (116) là các mặt đặc trưng pha anatase của TiO_2. Điều này cho thấy TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs có pha anatase. Một đỉnh nhỏ Au (111) xuất hiện đối với Au-TNWs/TNAs chứng tỏ sự hiện diện của hạt nano Au. Ngoài ra, phổ XRD của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs không có sự lệch đỉnh, chứng tỏ rằng việc đính hạt nano Au không làm thay đổi cấu trúc tinh thể TiO_2.

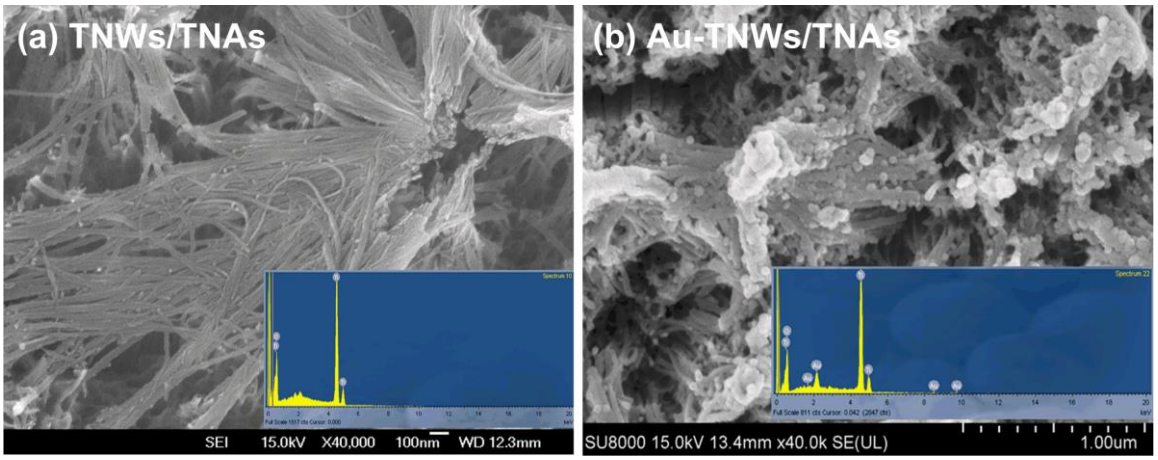


Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs

Kích thước hạt (D) của các mẫu được ước tính bằng cách sử dụng phương trình Scherrer: $D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$, trong đó λ, β, θ lần lượt là bước sóng tia X (=1,5406 Å), độ bán rộng đỉnh TiO_2 (004) và góc nhiễu xạ Bragg. Chúng tôi đã xác định được kích thước hạt tinh thể có giá trị 33 nm đối với TNWs/TNAs và 30,1 nm đối với Au-TNWs/TNAs. Kết quả này xác nhận rằng kích thước hạt và độ kết tinh của mẫu TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs gần như giống nhau.

3.2. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tử của_TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs

Hình 5 cho thấy hình thái bề mặt của TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs được chế tạo ở cùng điều kiện. Hình 5(a) thể hiện dây nano TNWs có chiều dài khoảng 2 µm bao phủ trên ống nano TNAs để hình thành cấu trúc TNWs/TNAs. Hình 5(b) cho thấy rằng có các hạt nano Au được đính lên trên bề mặt của TNWs/TNAs. Ngoài ra, các đỉnh Ti, O, Au đã được quan sát trong phổ EDS. Điều này chứng tỏ chúng ta đã đính thành công nano vàng lên TNWs/TNAs.

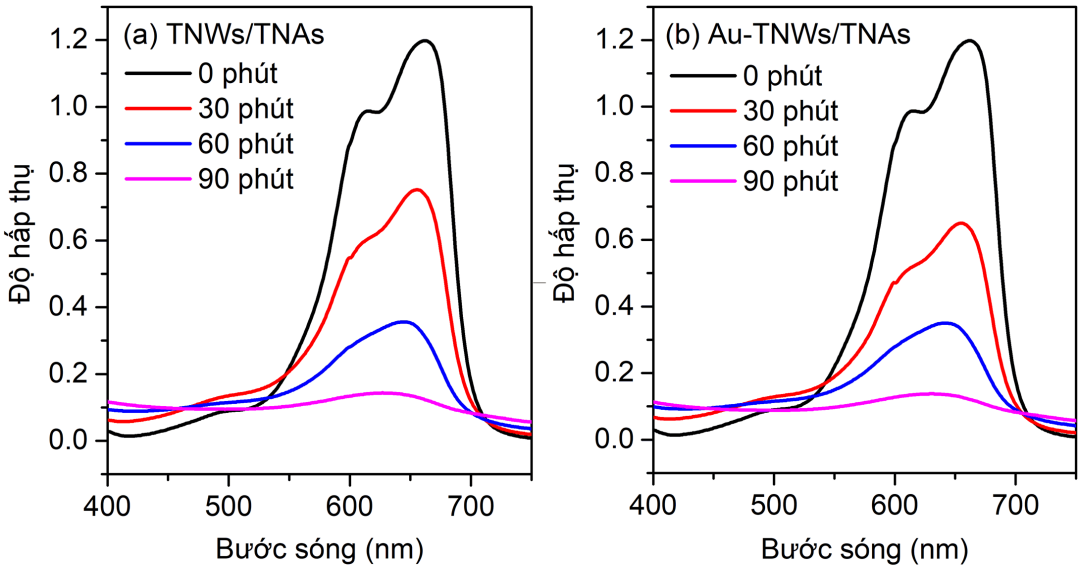


Hình 5. Ảnh SEM và phổ EDS của (a) TNWs/TNAs và (b) Au-TNWs/TNAs

Hình 6 cho thấy hoạt tính xúc tác của màng TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs, C_t/C_0 là một hàm của thời gian phản ứng QXT, trong dung dịch MB với $C_0 = 3,7 \times 10^{-5}$ M. C_0 và C_t là nồng độ ban đầu và nồng độ sau thời gian phản ứng t của MB.

Hình 6 cho thấy đỉnh phổ hấp thụ đặc trưng của MB ở 650 nm giảm nhanh theo thời gian phản ứng, cho thấy quá phân hủy của BM theo thời gian phản ứng QXT với vật liệu nano trong nghiên cứu. MB phân hủy hơn 95% sau 90 phút phản ứng QXT với vật liệu TNWs/TNAs hoặc Au-TNWs/TNAs. Hiệu ứng QXT phân hủy MB của TiO_2 được giải thích cơ bản như sau: Khi chiếu ánh sáng có năng lượng photon lớn hơn vùng cấm của chất bán dẫn TiO_2 (E_g ~ 3,2 eV) thì

sản sinh electron (e^-) và lỗ trống (h^+) trên TiO_2. Ngay sau đó, các e^- - h^+ quang sinh trong môi trường nước có chứa MB sẽ xảy ra các phản ứng tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh như hydroxyl $^{\bullet}OH$, superoxide $^{\bullet}O_2^-$ và một số gốc khác, dẫn đến sự phân hủy MB.



Hình 6. Phổ hấp thụ của dung dịch xanh methylene sau các thời gian phản ứng quang xúc tác khác nhau từ 0 – 90 phút sử dụng (a) TNWs/TNAs và (b) Au-TNWs/TNAs dưới chiếu sáng bằng bức xạ UV-Vis 120 mW/cm^2

Chúng tôi sử dụng động học quá trình xúc tác được mô tả theo mô hình Langmuir-Hinshelwood. Do đó, tốc độ phân hủy quang của MB có thể được biểu thị bằng các phương trình sau:

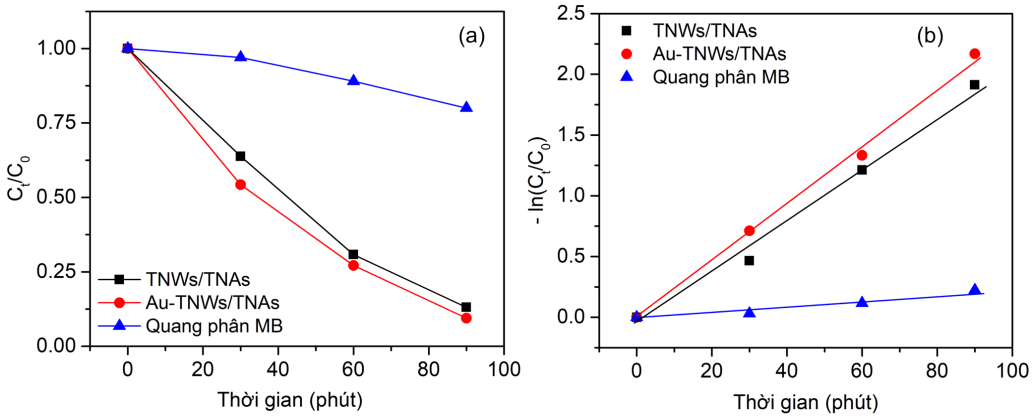
$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

hay $$-\ln C_t/C_0 = kt \quad (2)$$

Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng được tính toán từ dữ liệu thực nghiệm sử dụng hồi quy tuyến tính; t là thời gian phản ứng.

Hoạt tính QXT của TNWs/TNAs là rất tốt với k = 21,6×10^{-3} ph^{-1}, trong khi đó Au-TNWs/TNAs có hiệu quả QXT cao nhất với k = 23,8×10^{-3} ph^{-1} (hình 7). Giá trị k của vật liệu nano TiO_2 đạt được trong nghiên cứu này cao hơn nhiều so với giá trị k = 2,1×10^{-3} ph^{-1} đối với bột Degussa TiO_2 thương mại và k = 3,3×10^{-3} ph^{-1} đối với vật liệu composit PoPD/T (1/4). Điều này chứng tỏ rằng vật liệu TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs là những vật liệu rất tốt cho xử lý chất thải hữu cơ nói chung và MB nói riêng. Cấu trúc một chiều của dây nano và ống cho phép việc vận chuyển tốt các e^- và h^+ quang sinh và giảm tốc độ tái hợp giữa chúng. Sự có mặt của hạt nano Au giúp tăng cường sự hấp thụ ánh sáng khả kiến nhờ vào hiệu ứng plasmon bề mặt (LSPR), giúp sản sinh thêm e^- và h^+, thúc đẩy hình thành các gốc oxy hóa mạnh và do đó làm tăng hằng số tốc độ

phản ứng phân hủy MB của Au-TNWs/TNAs so với TNWs/TNAs. Kết quả, sau 90 phút phản ứng thì MB đã phân hủy trên 95% so với ban đầu. Các kết quả trên phù hợp với kết quả nghiên cứu trong nước (Lê Hữu Phước và cộng sự, 2019) trong đó hầu hết các loại kháng sinh trong môi trường nước đã được loại bỏ hoàn toàn sau 20 phút phân hủy với TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs, thể hiện hoạt tính xúc tác quang hóa cao và khả năng phân phân hủy nhanh dư lượng kháng sinh trong nước thải. Ở đây, cơ chế để tăng cường khả năng QXT của Au-TiO_2 là sự hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt (LSPR) của các Au NPs tạo ra các electron và lỗ trống quang hóa dưới ánh sáng UV-Vis, và sau đó các electron mang năng lượng có thể đi vào vùng dẫn của TiO_2 và kích hoạt phản ứng quang xúc tác. Do đó, Au-TNWs/TNAs có hiệu suất quang xúc tác cao nhất, do tác động tổng hợp của diện tích bề mặt lớn và hiệu ứng LSPR.



Hình 7. Sự thay đổi nồng độ tỉ đối C_t/C_0 của MB theo thời gian phản ứng quang xúc tác với TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs, so sánh với quá trình quang phân của MB dưới tác dụng của bức xạ UV-Vis 120 mW/cm^2

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs trên đế Ti bằng phương pháp oxy hóa anod. Kết quả MB bị phân hủy trên 95% sau 90 phút phản ứng QXT với TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs trong điều kiện chiếu sáng bằng bức xạ UV-Vis 120 mW/cm^2. Hằng số tốc độ phản ứng của quá trình QXT đạt giá trị lớn, với k = 21,6 x 10^{-3} ph^{-1} đối với TNWs/TNAs và k = 23,8 x 10^{-3} ph^{-1} đối với Au-TNWs/TNAs. Giá trị k cao hơn đối với Au-TNWs/TNAs cho thấy việc đính hạt nano Au lên TiO_2 giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 nhờ vào hiệu ứng plasmon bề mặt xảy ra ở hạt nano Au. Như vậy, vật liệu nano TNWs/TNAs và Au-TNWs/TNAs có hiệu quả quang xúc tác cao cho ứng dụng phân hủy methylene blue trong môi trường nước. Kết quả này có thể nghiên cứu tiếp để ứng dụng cho việc

phân hủy chất thải hữu cơ khác trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fujishima A., K. Honda, 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 238, 37-38.

2. Hoyer P., 1996. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. Langmuir, Vol.12, Iss.6, pp.1411–1413.

3. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., 1998. Formation of Titanium Oxide Nanotube. Langmuir, Vol.14, Iss.12, pp.3160–3163.

4. Lê Hữu Phước, 2020. Nghiên cứu chế tạo và hiệu quả ứng dụng vật liệu nano TiO2 trong xử lý kháng sinh và xanh methylene trong môi trường nước. Đề tài nghiên cứu Khoa học cấp trường Trường Đại học Y Dược Cần Thơ.

5. Lê Thị Thanh Tuyền, 2019. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu CeO_2/TiO_2 nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến. Luận án tiến sĩ Đại học Huế.

6. Klavarioti M., D. Mantzavinos, D. Kassinos, 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, Environ. Int. 35, 402–417.

7. Nguyễn Thị Mai Hương, 2018. Nghiên cứu chế tạo, tính chất xúc tác quang và ưa nước của màng tổ hợp TiO_2/SiO_2 và TiO_2/PEG bằng phương pháp sol-gel. Luận văn tiến sĩ vật lý Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

8. Nguyễn Văn Tín, 2012. Nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO_2Cr bằng phương pháp solgel. Luận văn Thạc sĩ Vật Lý Đại học Cần Thơ.

9. Phạm Văn Việt, Nguyễn Chánh Trung, Lê Văn Hiếu, 2017. Tổng hợp và đánh giá khả năng loại bỏ xanh Methylene của cấu trúc dị thể hạt nano CuO_2/ ống nano TiO_2 115 22. Tạp chí phát triển KH & CN, tập 20, số T4

10. Phuoc Huu Le and Jihperng Leu, 2018. Recent advances in TiO_2 nanotube-based materials for photocatalytic applications designed by anodic oxidation, INTECH. ISBN 978-953-51-5912-4. Published.

11. Andreozzi R., V. Caprio, A. Insola, R. Marrotta, 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catal. Today. 53, 51–59.

12. Teixeira S., R. Gurke, H. Eckert, K. Kuhn, J. Fauler, G. Cuniberti, 2016. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions, J. Environ. Chem. Eng. 4, 287–292.

13. Sy N.V., Harada, K., Asayama, M., Warisaya M., Dung L.H., Sumimura Y., Diep K.T., Ha L.V., Thang N.N., Hoa, 2017. Chemosphere Residues of 2-hydroxy-3-phenylpyrazine, a degradation product of some β-lactam antibiotics, in environmental water in Vietnam. Chemosphere, Volume 172, page 355-362

14. Tho Chau Minh Vinh Do, Duy Quoc Nguyen, Kien Trung Nguyen, Phuoc Huu Le, 2019. TiO2 and Au-TiO2 Nanomaterials for Rapid Photocatalytic Degradation of Antibiotic Residues in Aquaculture Wastewater. Materials (Basel) 12 - 2434.

15. Trần Thị Hà, 2018. Nghiên cứu hiệu ứng xúc tác của vật liệu TiO2 chế tạo bằng phương pháp điện hóa ứng dụng xử lý xanh methylene trong môi trường nước. Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ Trường Đại học Thái Nguyên.

16. Trần Thu Hà, 2011. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại. Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ Đại học Khoa học Tự nhiên.

17. Thuy, H.T.T.; Nguyen, T.D, 2013. The potential environmental risks of pharmaceuticals in Vietnamese aquatic systems: Case study of antibiotics and synthetic hormones. Environ. Sci. Pollut. Res, 20, 8132–8140.

18. Nie X., J. Chen, G. Li, H. Shi, H. Zhao, P.K. Wong, T. An, 2013. Synthesis and characterization of TiO2 nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals, J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 1488–1497.

19. Vũ Thị Hằng, 2019. Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano TiO_2 và TiO_2 pha tạp ứng dụng cho pin năng lượng mặt trời. Luận văn Thạc sĩ Vật Lý Đại học Cần Thơ.

20. Zwilling E., Darque-Ceretti M.A, 1999. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. Electrochimica Acta, Vol.45, pp.921–929.

SYNTHESIS OF TiO_2 AND Au- TiO_2 NANOWIRES/NANOTUBES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE

Nguyen Le Hoai Phuong[1*], Huynh Quoc Trung[1] and Le Thi Cam Tuyen[2]
[1]*Faculty of Basic Sciences, Tay Do University*
[2]*Faculty of Basic Sciences, Nam Can Tho Univeristy*
([*]Email: nlhphuong@tdu.edu.vn)

ABSTRACT

Organic waste polutant in aquatic environment effects on ecosystems and human health. Therfore, it is essential to develop an new technology for removing the pollutant. We successfully synthesize TiO_2 nanowires on TiO_2 nanotubes arrays (TNWs/TNAs) and Au-TNWs/TNAs on titanium substrates by anodic oxidation and chemical reduction method. These nanomaterials exhibit pure anatase phase of TiO_2 with (004)-, (101)-, and (116)-preferred orientations. In addition, grain sizes of TNWs/TNAs and Au-TNWs/TNAs are in range of 30.1 – 33 nm. The TiO_2 nanomaterials present the right morphology of TNWs/TNAs structure with nanowire length of 2 µm covering on nanotubes arrays, meanwhile Au-TNWs/TNAs clearly exhibits Au nanoparticles-decorated on the TNWs/TNAs film surface. The photocatalytic activities of TNWs/TNAs and Au-TNWs/TNAs were studied by monitoring the methylene blue (MB) degradation under ultraviolet-visible light irradiation at 120 mW/cm^2. As a result, the removal percentage of MB by using these nanomaterials was over 95% after reaction time of 90 min. Furthermore, the reaction rate constants (k) were 21.6×10^{-3} min^{-1} and 23.8×10^{-3} min^{-1} for TNWs/TNAs and Au-TNWs/TNAs, respectively. The higher k value of Au-TNWs/TNAs was attributed to the localized surface plasmon resonance occuring at Au nanoparticles, which absorp the visible light to generate more photo-carriers, and thus more highly oxidative free radicals, leading the enhance photocatalytic performance for Au-TiO_2 system. Based on these results, TNWs/TNAs and Au-TNWs/TNAs can be considered as the excellent photocatalysts for MB degradation.

Keywords: *TiO_2 nanomaterials, Au-TiO_2, photocatalysts, methylene blue, surface plasmon effect.*