

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO TiO₂ BẰNG AXIT TEREPHTHALIC VÀ METHYLENE BLUE

Lê Thị Ngọc Tú^{1,2,*}, Vũ Thị Hạnh Thu²

¹Trường ĐH Đồng Tháp, 783 Phạm Hữu Lầu, Phường 6, TP Cao Lãnh, Đồng Tháp

²Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Phường 4, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ltntu@dthu.edu.vn

Đến Tòa soạn: 25/4/2014; Chấp nhận đăng: 24/9/2014

TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu và xây dựng quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho từng vật liệu nano TiO₂ bột, ống và màng. Ống nano TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ bột thương mại, trong khi màng được chế tạo bằng phún xạ magnetron DC. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng dung dịch axit terephthalic (AT) như một “đầu dò” huỳnh quang và dung dịch Methylene Blue (MB) như một chất chỉ thị màu để đánh giá hiệu suất của quá trình tạo ra gốc tự do hydroxyl $\bullet\text{OH}$ và superoxit O_2^- trong phản ứng xúc tác quang hóa. Kết quả cho thấy, quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác dựa trên hai dung dịch MB và AT được xây dựng hoàn chỉnh, có độ tin cậy cao, phù hợp cho từng vật liệu nano TiO₂ bột, ống và màng. Cả hai dung dịch AT và MB đều cho cùng kết quả, với 25 mg khối lượng xúc tác của vật liệu nano TiO₂ bột, ống và màng, tính năng quang xúc tác của ống nano tốt hơn màng, và màng tốt hơn bột thương mại dùng làm nguyên liệu ban đầu.

Từ khóa: quang xúc tác, TiO₂, Methylene Blue, axit terephthalic.

1. MỞ ĐẦU

TiO₂ là một vật liệu đang thu hút được sự quan tâm bởi khả năng làm sạch môi trường và diệt khuẩn thông qua tính năng quang xúc tác. Sự phát triển về lĩnh vực nghiên cứu và chế tạo nhiều dạng vật liệu nano có cấu trúc, hình dạng khác nhau cho các ứng dụng khác nhau, đòi hỏi sự phát triển tương ứng về nghiên cứu quy trình đánh giá và chất nhận biết tính năng quang xúc tác cho từng dạng vật liệu. Cụ thể, tính năng quang xúc tác của TiO₂ được đánh giá bởi khả năng làm mất màu của các dung dịch như: Methylene Orange (MO) [1 - 4], Methylene Blue (MB) [1, 5, 6], Brilliant Green (BG) [7], Rhodamine B dye (RB) [8, 9], và axit terephthalic (AT) [10 - 12].

Trong những năm gần đây, sự phát triển trong lĩnh vực nghiên cứu về TiO₂ khá đa dạng về cấu trúc nano như hạt, lõi - vỏ, màng mỏng, thanh, ống, đầu nhọn bút chì, ...đòi hỏi sự phát triển tương ứng về quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho mỗi loại vật liệu. Việc tham khảo

các công trình nghiên cứu khác nhau, cho thấy các tác giả thường không nêu quy trình đánh giá, hoặc chung chung, hoặc định lượng cụ thể, nhưng những con số định lượng cụ thể ấy lại không có giải thích rõ lí do. Tất cả điều đó dẫn đến việc thực hiện lại quy trình đánh giá sẽ gặp nhiều khó khăn, thiếu chính xác và rất khó so sánh với kết quả của các công trình đã được công bố. Vì vậy, mục tiêu của bài báo này là nghiên cứu và xây dựng quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác của các vật liệu nano TiO₂ ở các dạng bột, ống và màng một cách chính xác, phù hợp cho khối lượng xúc tác xác định dựa vào hai loại chất nhận biết là MB và AT, với các lí do: 1) Cơ chế đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu TiO₂ bằng dung dịch MB là đo độ hấp thụ của dung dịch MB trước và sau phản ứng quang xúc tác, cụ thể ở đây là độ mất màu của dung dịch MB khi được chiếu sáng UVA. Dung dịch MB mất màu càng nhanh, chứng tỏ vật liệu có tính năng quang xúc tác cao; 2) Cơ chế đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu TiO₂ bằng AT thì đo phổ phát huỳnh quang (HQ) của gốc 2-hydroxyl terephthalic tại bước sóng 435 nm [13, 14] (gốc 2-hydroxyl terephthalic được tạo thành do phản ứng của AT với gốc hydroxyl), lượng gốc 2-hydroxyl terephthalic này được sinh ra càng nhiều thì chứng tỏ lượng gốc [•]OH được sinh ra từ phản ứng quang xúc tác càng nhiều, lúc này tính năng quang xúc tác của vật liệu sẽ càng cao. Như vậy, có thể xem dung dịch AT như một “đầu dò” huỳnh quang nhằm để đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu thông qua phổ phát quang của gốc 2-hydroxyl terephthalic.

Trong bài báo này, để tiến hành đánh giá tính năng quang xúc tác, vật liệu nano ống TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ bột TiO₂ thương mại và màng TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC từ bia Titan. Dung dịch MB và AT đã được sử dụng để xây dựng quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu nano TiO₂

Vật liệu bột được sử dụng để xây dựng quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác là bột P25 TiO₂ của hãng Degussa, có đường kính khoảng 21÷28 nm, độ tinh khiết 95 %, diện tích bề mặt riêng cỡ $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, kết tinh ở pha tinh thể anatase. Trong khi đó, bột TiO₂ thương mại (Roha, dùng cho công nghiệp) được sử dụng làm tiền chất để chế tạo nano ống TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt có các thông số như độ tinh khiết 98 %, đường kính hạt $50 \div 250 \text{ nm}$, màu trắng sữa mịn, kết tinh ở pha tinh thể anatase.

Vật liệu nano ống TiO₂ được chế tạo từ bột TiO₂ thương mại (Roha) được phân tán trong dung dịch NaOH 10M, với tỉ lệ mol TiO₂ : NaOH là 1 : 30, bằng máy khuấy từ trong thời gian 3 giờ, huyền phù này sau đó được thủy nhiệt trong bình autoclave có lót teflon. Quá trình tổng hợp thủy nhiệt được tiến hành trong khoảng nhiệt độ 130 °C trong 6 giờ. Chất rắn được lọc rửa sạch bằng nước cất, rồi ngâm trong dung dịch axit HCl loãng 0,01 M trong 2 giờ. Sau đó, rửa lại bằng nước cất cho đến pH trung tính. Bột rắn này được sấy khô ở 100 °C. Sản phẩm cuối cùng được nung trong không khí, tại nhiệt độ 400 °C trong 2 giờ, với tốc độ nâng nhiệt là 5 °C/phút.

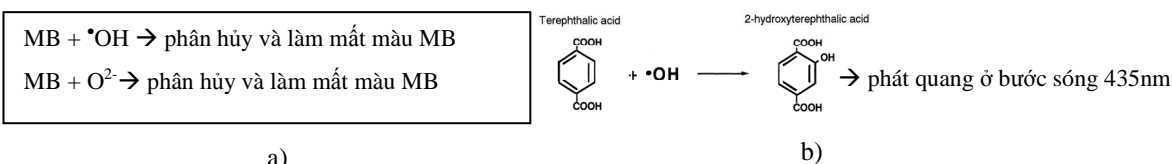
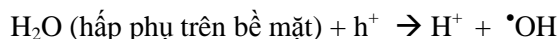
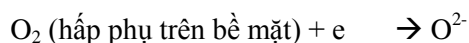
Màng TiO₂ được phủ trên đế thủy tinh slides Marienfeld (Germany) bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, phương pháp vật lí được xem là khá phổ biến để chế tạo màng ôxít kim loại [16]. Bia được sử dụng để phun xạ là Titanium (99,9 %) có kích thước 80×80×6 mm³, khí phản ứng gồm oxygen (99,9 %) và argon (99,9 %). Hỗn hợp khí này được trộn lẫn trong bình nén khí theo tỉ lệ mol O₂/Ar₂ là 6/1, sau đó đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim, khoảng cách bia – đế là 5 cm, áp suất phun xạ là 13 mtorr, công suất phun xạ là 70W [15]. Đế thủy tinh được cân trước và sau khi phủ màng bằng cân kỹ thuật với độ chính xác 10⁻⁵ g (cân Sartorius BP

211D) để khối lượng màng sau khi chế tạo khoảng 25 mg, tương ứng với độ dày khoảng 240 ÷ 270 nm.

2.2. Các phương pháp đánh giá vật liệu nano TiO₂

Các vật liệu nano TiO₂ bột, màng và ống được đánh giá bằng các phương pháp đặc trưng như: xác định cấu trúc và thành phần pha bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D8–ADVANCE), hình dạng ống được quan sát nhờ các ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEM, 1400 -Japan), đo độ hấp thụ trên hệ máy đo phổ hấp thụ và truyền qua (530 UV/Vis spectrophotometer).

Dung dịch Methylene Blue (MB) và axit terephthalic (AT) được sử dụng để đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu nano TiO₂. Trong dung dịch MB, đặc tính mất màu của chúng sau khi phản ứng với gốc hydroxyl $\bullet\text{OH}$ và superoxide O^{2-} được sinh ra từ xúc tác quang hóa TiO₂ [17,18] (hình 1a) có thể được xác định từ kết quả đo độ hấp thụ của MB trước và sau phản ứng xúc tác quang hóa xảy ra. Trong khi đó, phổ phát huỳnh quang của AT dựa trên một tính chất hóa học rất đặc biệt là phản ứng của AT với gốc hydroxyl $\bullet\text{OH}$ (sinh ra từ electron quang sinh tác dụng với OH trong nước) cho ra sản phẩm là 2-hydroxyl terephthalic axit (Hình 1b). Sản phẩm này phát quang mạnh ở bước sóng 435 nm. Cụ thể như sau:



Hình 1. Các phản ứng mô tả quá trình làm phân hủy và mất màu MB (a) và tạo ra gốc 2-hydroxyl terephthalic axit (b) sau khi phản ứng với $\bullet\text{OH}$ (được sinh ra từ xúc tác quang TiO₂).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho vật liệu nano TiO₂ bằng dung dịch methylene blue (MB)

Để nghiên cứu và thiết lập quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho vật liệu nano TiO₂ bằng dung dịch MB, bột chuẩn P25 TiO₂ của hãng Degussa được sử dụng trong phần này.

3.1.1. Xác định đường chuẩn cho dung dịch MB

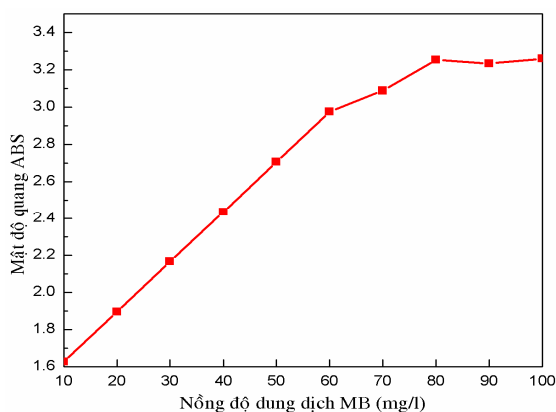
Việc xác định đường chuẩn mà tại đó nồng độ dung dịch MB hấp thụ ánh sáng tuân theo quy luật tăng mạnh tuyến tính là cần thiết, để phép đo mật độ quang phù hợp và tuân theo định luật Lambe-Beer [19]. Bên cạnh đó, lượng vật liệu TiO₂ phù hợp cho phản ứng làm mất màu MB cũng được xác định.

Dung dịch MB ban đầu có nồng độ $C_M = 100$ mg/l, sau đó tiến hành pha chế để có được dung dịch MB ở các nồng độ 10 ÷ 100 mg/l. Đo độ hấp thụ (mật độ quang) của các dung dịch MB ở các nồng độ khác nhau để xác định nồng độ MB phù hợp.

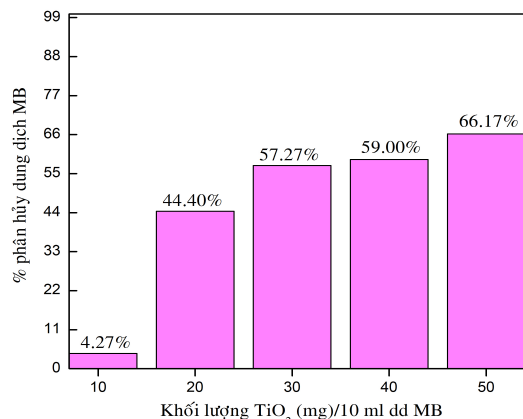
Hình 2 thể hiện kết quả khảo sát sự thay đổi của độ hấp thụ theo các nồng độ khác nhau. Kết quả này cho thấy, trong khoảng nồng độ MB từ 20 ÷ 60 mg/l, mật độ quang tăng tuyến tính theo nồng độ dung dịch. Nghĩa là khoảng nồng độ này là phù hợp dùng để đánh giá khả năng mất màu của dung dịch MB và nồng độ MB được lựa chọn phù hợp là 50 mg/l. Đường tuyến tính có phương trình biểu diễn $y = 0.027x + 1.375$ được thiết lập trong khoảng nồng độ MB từ 10 ÷ 60 mg/l nhằm để ngoại suy giá trị nồng độ còn lại của MB trong dung dịch tương ứng với mật độ quang được xác định tại thời điểm chiếu ánh sáng UVA bất kì.

3.1.2. Định lượng vật liệu TiO₂ cho phản ứng làm mất màu 10 ml dung dịch MB

Thể tích 10ml dung dịch MB được sử dụng là để phù hợp cho thể tích đo của hệ đo phổ hấp thụ. Việc xác định khối lượng chất xúc tác tối ưu cho 10 ml dung dịch này sẽ giúp tránh lãng phí vật liệu xúc tác, đồng thời đảm bảo hấp thụ tối đa lượng photon ánh sáng khi được chiếu vào. Vì khi hàm lượng xúc tác lớn hơn một giá trị tới hạn nào đó, các hạt xúc tác sẽ che chắn một phần bề mặt nhạy sáng của chất xúc tác dẫn đến tốc độ phản ứng quang xúc tác chậm lại nên số lượng gốc tự do có khả năng ôxi hóa mạnh để thúc đẩy quá trình phân hủy MB bị giảm.



Hình 2. Sự thay đổi độ hấp thụ (mật độ quang) theo nồng độ MB.



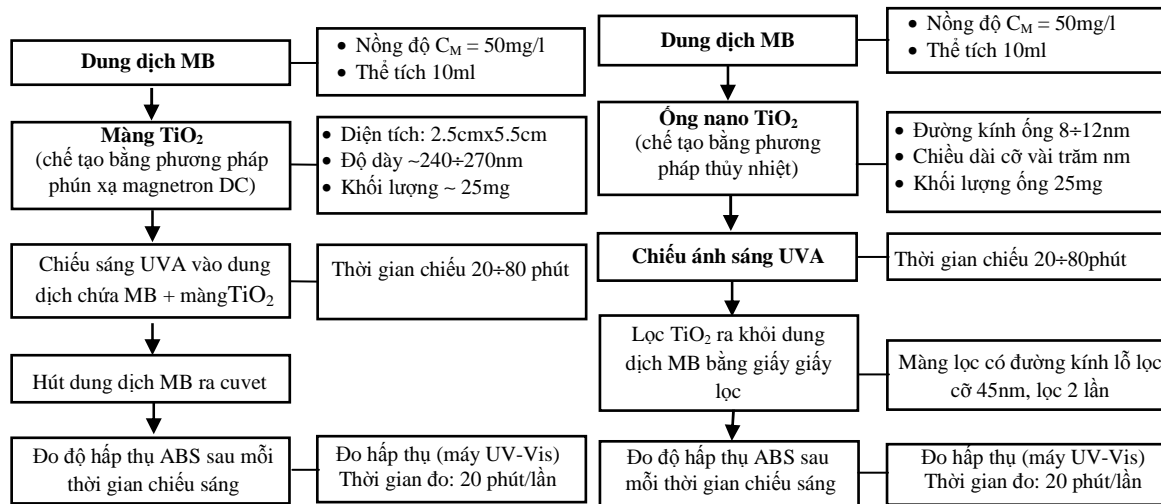
Hình 3. Sự thay đổi độ hấp thụ theo khối lượng TiO₂ sau thời gian chiếu sáng UVA là 20 phút.

Hình 3 cho thấy khi khối lượng TiO₂ nhỏ hơn 20 mg, lượng phân hủy rất bé (dưới 10 %), nghĩa là khối lượng xúc tác quá nhỏ so với thể tích 10 ml của dung dịch MB. Nhưng khi khối lượng xúc tác thay đổi từ 20÷30 mg thì lượng phân hủy MB đạt được khoảng 44÷57 %, là tương đối phù hợp để lựa chọn cho quá trình đánh giá tính năng quang xúc tác đối với 10 ml dung dịch MB theo thời gian. Vì khi khối lượng xúc tác lớn hơn 30 mg thì lượng phân hủy gần như không thay đổi nhiều. Vì vậy, khối lượng xúc tác TiO₂ được lựa chọn là 25 mg TiO₂ trên 10 ml dung dịch MB.

Như vậy, để đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu nano TiO₂, dung dịch MB được sử dụng có nồng độ $C_M = 50$ mg/l, thể tích $V = 10$ ml, khối lượng chất xúc tác: $m_{TiO_2} = 25$ mg.

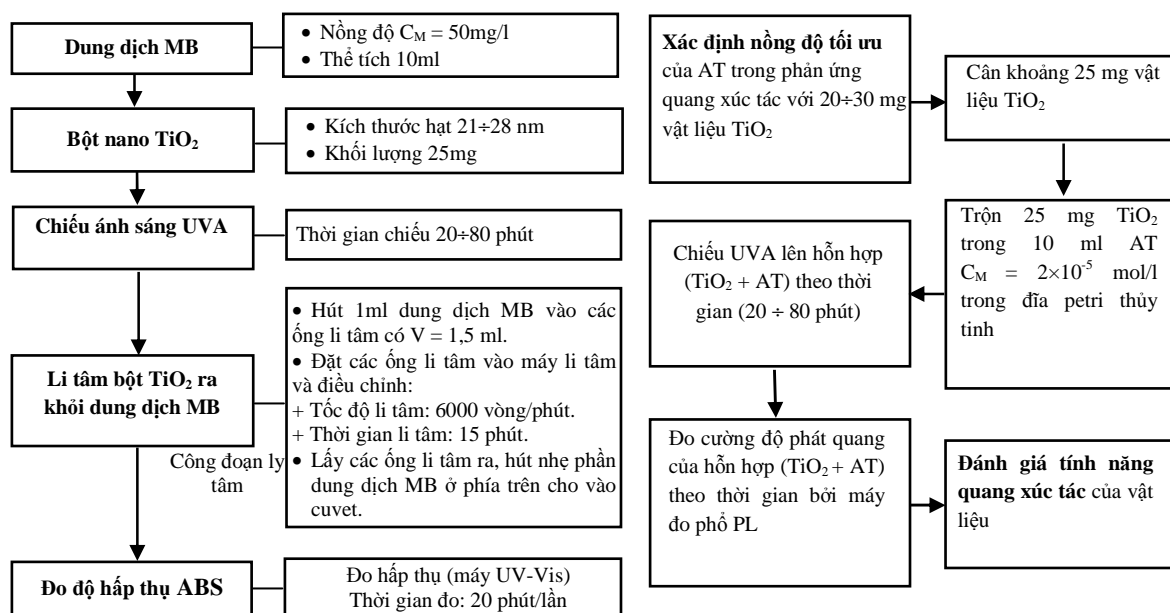
Quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác bằng MB cho các vật liệu nano TiO₂ được trình bày trong các hình 4, 5 và 6. Ở đó, đối với dung dịch nhận biết MB, điểm khác nhau chủ yếu trong quy trình đánh giá của mỗi dạng vật liệu nano, là quy trình tách vật liệu xúc tác ra khỏi dung dịch MB. Nếu dạng màng, việc lấy màng ra khỏi dung dịch khá đơn giản thì đối với dạng bột cần phải ly tâm, đối với kích thước hạt bé như là loại bột nano P25 thì việc tách bột ra khỏi dung dịch MB cần vận tốc ly tâm 6000 vòng/phút. Vì trong một thực nghiệm khác, khi vận tốc

này khoảng 5000 vòng/phút lượng bột vẫn còn lơ lửng trong dung dịch. Riêng đối với dạng nano ống, với chiều dài khoảng vài trăm nm, màng lọc có kích thước lỗ lọc 45 nm và lọc 2 lần là đủ để tách ống nano ra khỏi dung dịch MB.



Hình 4. Sơ đồ mô tả quy trình đo quang xúc tác sử dụng MB cho màng TiO₂.

Hình 5. Sơ đồ mô tả quy trình đo quang xúc tác sử dụng MB cho ống nano TiO₂.



Hình 6. Sơ đồ mô tả quy trình đo quang xúc tác sử dụng MB cho bột nano TiO₂.

Hình 7. Sơ đồ mô tả quy trình đo quang xúc tác của vật liệu nano TiO₂ bằng axit terephthalic.

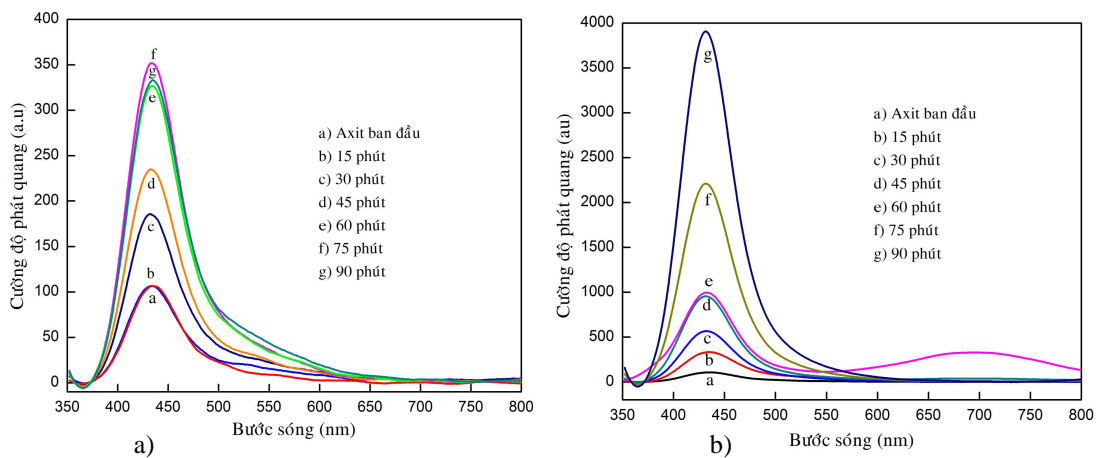
Khi dùng dung dịch AT để nhận biết khả năng quang xúc tác, thì quy trình đơn giản hơn. Ta không cần tách chất xúc tác ra khỏi dung dịch AT. Vì đỉnh phát quang của gốc 2-hydroxyl terephthalic axit là ở bước sóng 435 nm, trong khi vật liệu TiO₂ không phát quang ở bước sóng này [12, 13, 14]. Do đó, quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác của các dạng vật liệu nano là giống nhau (Hình 7). Như vậy, sử dụng AT như một đầu dò quang học để nhận biết khả năng

quang xúc tác của vật liệu sẽ làm đơn giản quy trình hơn rất nhiều, khi thay đổi các dạng vật liệu khác nhau.

3.2. Nghiên cứu quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho 25 mg vật liệu TiO₂ bằng axit terephthalic

3.2.1. Tối ưu nồng độ của dung dịch AT và thời gian chiếu ánh sáng UVA

Với một lượng axit nhất định thì chỉ có thể sinh ra một lượng gốc 2-hydroxyl terephthalic tương ứng (gốc này sinh ra nhờ phản ứng với gốc $\bullet\text{OH}$ sinh ra từ phản ứng quang xúc tác), do đó khi tăng thời gian chiếu sáng UVA thì các phân tử axit (khi đã phản ứng hết ở nồng độ này) sẽ không còn đủ phản ứng để sinh ra 2-hydroxyl terephthalic axit. Vì vậy, axit được sử dụng phải có nồng độ thích hợp tương ứng với thời gian chiếu sáng cho 25 mg vật liệu xúc tác.

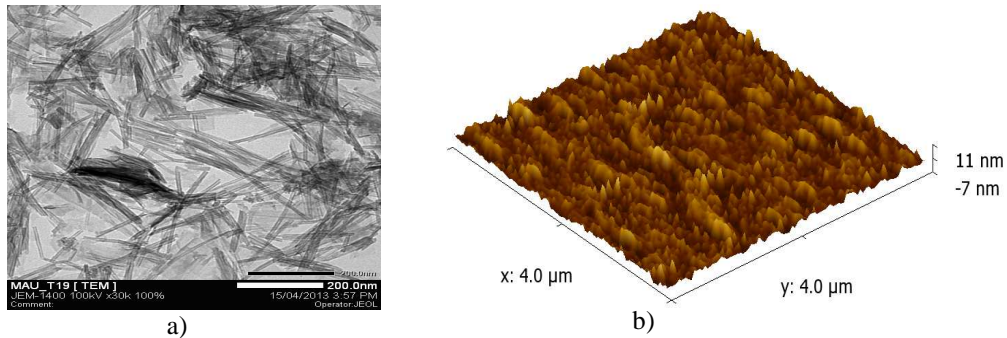


Hình 8. Phổ phát quang của AT ở nồng độ 1×10^{-6} mol/l (a) và 2×10^{-5} mol/l (b) theo thời gian chiếu UVA

Hình 8a và 8b cho thấy, hỗn hợp dung dịch AT và 25 mg bột nano TiO₂ khi được chiếu ánh sáng UVA đều phát quang ở bước sóng 435 nm. Kết quả nghiên cứu trước đây [13,14] cũng cho thấy, đỉnh phát quang tại bước sóng 435 nm này đặc trưng cho sự phát quang của dung dịch AT và 2-hydroxyl terephthalic axit sinh ra từ phản ứng quang xúc tác. Mặt khác, hỗn hợp dung dịch AT ở nồng độ $C_M = 1 \times 10^{-6}$ mol/l và bột nano TiO₂ khi được chiếu ánh sáng UVA trong khoảng 15÷75 phút có cường độ phát quang tăng khi thời gian chiếu ánh sáng tăng, chứng tỏ lượng $\bullet\text{OH}$ sinh ra trong phản ứng quang xúc tác tăng lên. Nhưng khi tăng thời gian chiếu đến 90 phút thì cường độ phát quang giảm (Hình 8a). Điều này cho thấy với một lượng axit nhất định thì chỉ có thể sinh ra một lượng gốc 2-hydroxyl terephthalic axit tương ứng (gốc này sinh ra nhờ phản ứng với gốc $\bullet\text{OH}$ được sinh ra từ phản ứng quang xúc tác), nên ở thời gian chiếu tăng lên 90 phút thì các phân tử axit đã phản ứng hết ở nồng độ này và không còn để phản ứng nữa để sinh ra 2-hydroxyl terephthalic axit. Nghĩa là, ở nồng độ này lượng axit không đủ để đánh giá phản ứng quang xúc tác, nên cần thiết tăng nồng độ axit hay tăng lượng phân tử axit lên. Vì vậy, trong hình 8b, nồng độ AT được tăng lên $C_M = 2 \times 10^{-5}$ mol/l, kết quả cho thấy, trong khoảng 15 phút đến 90 phút chiếu ánh sáng UVA thì cường độ phát quang của dung dịch tăng và không có dấu hiệu giảm. Như vậy, nồng độ AT $C_M = 2 \times 10^{-5}$ mol/l này là phù hợp để đánh giá khả năng quang xúc tác cho 25 mg vật liệu nano TiO₂. Ngoài ra, trong khoảng thời gian chiếu ánh sáng UVA, từ 60÷90 phút, cho thấy phản ứng quang xúc tác xảy ra khá mạnh và cường độ phát quang tăng

mạnh (Hình 8b). Vì vậy, thời gian chiếu UVA được xem là phù hợp để đánh giá khả năng quang xúc tác cho 25 mg vật liệu nano TiO_2 là 60÷80 phút. Quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác cho 25 mg vật liệu TiO_2 được thực hiện như trên Hình 7.

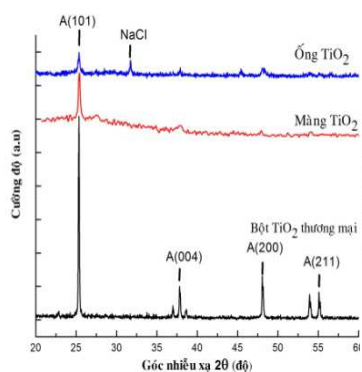
3.3. Đánh giá quang xúc tác của bột nano (dùng để chế tạo ống), ống nano và màng TiO_2



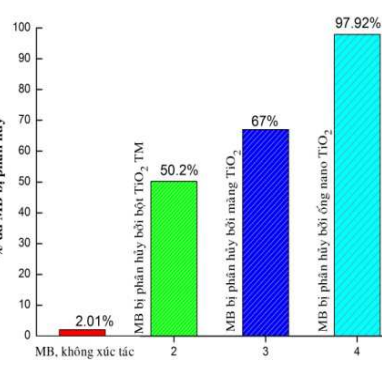
Hình 9. Hình TEM của ống nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt (a) và hình AFM của màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC (b).

Quan sát hình thái của ống nano TiO_2 thu được sau khi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ bột TiO_2 thương mại Roha cho thấy, chiều dài của các ống cỡ vài trăm nm, đường kính từ 8÷12 nm (Hình 9a). Trong công trình [20], ống nano TiO_2 cũng được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt thu được đường kính khoảng 7 nm, chiều dài không được đề cập, nhưng trong ảnh TEM có chú thích kích thước vào khoảng 42,3 nm và có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nguyên liệu bột ban đầu là 8,5 lần. Như vậy, việc chế tạo ống nano TiO_2 có khả năng làm tăng diện tích bề mặt riêng so với bột. Tuy nhiên, ống có chiều dài và đường kính quá nhỏ có thể gây khó khăn cho việc tách ống ra khỏi dung dịch khi đo độ hấp thụ MB cũng như ứng dụng tách ống khỏi nước để sử dụng lại. Vì vậy, với ống có chiều dài vài trăm nano như trong công trình này có thể sử dụng giấy lọc có kích thước lỗ 45 nm và lọc hai lần, là có thể tách được ống nano ra khỏi dung dịch. Ngoài ra, hình 9b cho thấy, màng TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron DC, có độ gồ gề bề mặt thay đổi từ 7÷11 nm, cũng có diện tích bề mặt hiệu dụng khá tốt.

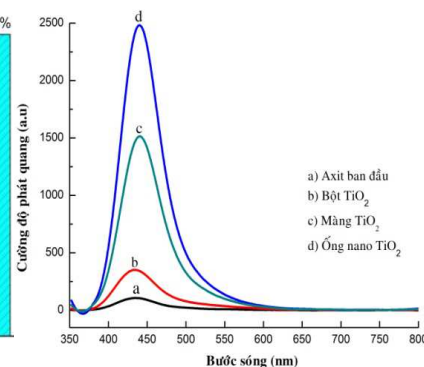
Cấu trúc pha và độ tinh thể hóa của vật liệu nano TiO_2 bột, ống và màng được khẳng định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 10). Kết quả cho thấy, vật liệu có cấu trúc ưu tiên phát triển mặt mạng (101), chủ yếu là pha anatase, pha có hoạt tính quang hóa cao của TiO_2 [12,13,15, 20]. Các vạch tương ứng với pha tinh thể anatase của bột TiO_2 thương mại có cường độ nhiễu xạ mạnh nhất, các vạch nhiễu xạ tương ứng xuất hiện từ giản đồ nhiễu xạ của mẫu màng TiO_2 có cường độ nhỏ hơn, và cường độ vạch nhiễu xạ bé nhất quan sát được đối với các ống TiO_2 , do kích thước nhỏ cỡ nm của vật liệu màng và ống nano. Cường độ vạch nhiễu xạ lớn cho thấy sự kết tinh tốt của mẫu tinh thể và kích thước lớn của các hạt bột thương mại (Hình 10). Ngoài ra, trong pha kết tinh của ống TiO_2 có xuất hiện thêm pha tạp chất NaCl, pha tạp chất này có thể là sản phẩm còn dư lại sau quá trình thủy nhiệt, nhưng không ảnh hưởng đến tính năng quang xúc tác của vật liệu [21].



Hình 10. Phổ XRD của các vật liệu nano TiO₂.



Hình 11. Sự phân hủy MB của các vật liệu nano TiO₂ ở thời gian chiếu sáng UVA 80 phút.



Hình 12. Phổ HQ của axit terephthalic khi phản ứng với các vật liệu nano TiO₂ ở thời gian chiếu sáng UVA 80 phút.

Kết quả khảo sát tính năng quang xúc tác của các vật liệu nano TiO₂ bằng MB và AT được thực hiện như quy trình được trình bày trong các hình 4, 5, 6 và 7, và kết quả được thể hiện và trình bày trong Hình 11 và Hình 12. Khi đánh giá tính năng quang xúc tác của các vật liệu nano này bằng dung dịch MB (Hình 11) và AT (Hình 12), chúng tôi thấy rằng, sau 80 phút chiếu ánh sáng UVA, đối với dung dịch MB, thì độ phân hủy dung dịch MB đối với các ống TiO₂ là tốt nhất, đạt được 97,92 %, tiếp sau là của màng TiO₂ đạt 67 %, và sau cùng là bột TiO₂ thương mại, đạt 50,2 % (loại bột dùng để chế tạo ống TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt). Trong khi đó, dung dịch AT sau phản ứng quang xúc tác đều phát quang ở bước sóng 435 nm, cường độ phát quang tăng dần theo thứ tự bột TiO₂ thương mại, màng TiO₂ và ống TiO₂. Như vậy, tính năng quang xúc tác của ống TiO₂ tốt hơn màng TiO₂ và màng TiO₂ tốt hơn bột TiO₂ thương mại.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã xây dựng hoàn chỉnh từng quy trình đánh giá tính năng quang xúc tác phù hợp cho vật liệu nano TiO₂ ở ba dạng khác nhau: bột thương phẩm, ống và màng với việc sử dụng hai chất AT và dung dịch MB. Quy trình đã được thiết lập hợp lý, chặt chẽ và có độ tin cậy cao. Cụ thể, với khối lượng chất xúc tác là 25 mg, đối với dung dịch MB, nồng độ thích hợp là $C_M = 50 \text{ mg/l}$ và thể tích $V = 10 \text{ ml}$. Đối với dung dịch AT, nồng độ thích hợp là $C_M = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, thời gian chiếu ánh sáng là 60÷80 phút. Sự tiện lợi khi sử dụng dung dịch AT là không phải tách vật liệu ra khỏi dung dịch trong khi đối với MB phải thực hiện việc này. Quy trình này có thể được áp dụng tại các phòng thí nghiệm nghiên cứu về các vật liệu nano quang xúc tác khác nhau. Ngoài ra, với quy trình đánh giá trên, dựa vào AT và MB thì đều cho kết luận ống nano TiO₂ (được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ bột thương mại) tốt hơn màng (chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC) và màng TiO₂ tốt hơn bột thương mại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guidong Yang, Zheng Jiang, Huahong Shi, Tiancun Xiao and Zifeng Yan - Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst, J. Mater. Chem 20 (2010) 5301-5309.

2. Xian-Tai Zhou, Hong-Bing Ji and Xing-Jiao Huang - Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO₂ Degussa P25, *Molecules* **12** (2012) 1149-1158.
3. Lei Zhao, Maosheng Xia, Yuhua Liu, Biju Zheng, Qing Jiang and Jianshe Lian - Structure and Photocatalysis of TiO₂/ZnO Double-Layer Film, *Materials Transactions* **53** (3) (2012) 463-468.
4. Nazar Elamin, Ammar Elsanousi - Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity, *Journal of Applied and Industrial Sciences* **1** (2013) 32-35.
5. Roberto Alanís-Oaxaca and Jaime Jiménez-Becerril - Titanium Oxide Modification With Oxides of Mixed Cobalt Valence for Photocatalysis, *J. Mex. Chem. Soc.* **54** (2010) 164-168.
6. Woo-Young Kim, Soon-Wook Kim, Dae-Hwang Yoo, Eui Jung Kim, and Sung Hong Hahn - Annealing Effect of ZnO Seed Layer on Enhancing Photocatalytic Activity of ZnO/TiO₂ Nanostructure, *International Journal of Photoenergy* **2013** (2013) 1-7.
7. Shamalah Munusamy, Rangabhatlasai Iaxmi Aparna and Rangabhatla Gunneswara Subramanya Vara Prasad - Photocatalytic effect of TiO₂ and the effect of dopants on degradation of brilliant green, *Sustainable Chemical Processes* **2013** (2013) 1-4.
8. Funda Sayilkan et al. Hydrothermal Synthesis - Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO₂ Based Catalysts for Rhodamine B Degradation, *Turk. J. Chem.* **31** (2007) 211 – 221.
9. Minghua Zhou, Jun Zhang, Bei Cheng, and Huogen Yu - Enhancement of Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Au-TiO₂ Nanocomposites by Surface Plasmon Resonance, *International Journal of Photoenergy* **2012** (2012) 1-10.
10. Ken-ichi Ishibashi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto - Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **134** (2000) 139-142.
11. N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, P. Sathishkumar, S. Ananda - Photocatalytic degradation of cefotiofur sodium in the presence of gold nanoparticles loaded TiO₂ under UV-visible light, *S. Chemical Engineering Journal* **241** (2014) 401-409.
12. Wei Xie, Yuanzhi Li, Wei Sun, Jichao Huang, Hao Xie, Xiujian Zhao - Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216** (2010) 149–155.
13. Ken-ichi Ishibashi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochemistry Communications* **2** (3) (2000) 207–210.
14. Qi Xiao, Zhichun Si, Jiang Zhang, Chong Xiao, Xiaoke Tan - Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline, *Journal of Hazardous Materials* **150** (2008) 62-67.
15. Vũ Thị Hạnh Thu - Nghiên cứu chế tạo màng mỏng quang xúc tác TiO₂ và TiO₂ pha tạp N (TiO₂:N), Luận văn Tiến sỹ Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh, 2009.
16. Võ Kiên Trung, Nguyễn Chung Dương, Vũ Thị Hạnh Thu - Nghiên cứu chế tạo màng dẫn điện trong suốt AZO trên đế chuyển động quay bằng phương pháp phun xạ magnetron DC, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **51** (5A) (2013) 120-126.

17. Randorn, Sumpun Wongnawa, and Phadoong Boonsin - Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide, Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Thailand, *Science Asia* **30** (2004) 149-156.
18. Park C. Y., Kefayat U., Vikram N., Ghost T., OH W. C. and Cho K. Y - Preparation of novel CdS-graphene/TiO₂ composites with high photocatalytic activity for methylene blue dye under visible light, *Bull. Mater. Sci.* **36** (5) (2013) 869–876.
19. Nguyễn Thị Kim Giang - Nghiên cứu điều chế vật liệu TiO₂ biến tính kích thước nanomet và khảo sát khả năng quang xúc tác của chúng, Luận văn Thạc sỹ Vật lý Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP HCM, 2012.
20. Phạm Như Phương, Phan Thanh Sơn, Lê Văn Long, Nguyễn Ngọc Tuấn và Nguyễn Đình Lâm - Tổng hợp nano TiO₂ dạng ống bằng phương pháp thủy nhiệt, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng* **1** (42) (2011) 77-82.
21. Walter Kenji Yoshito, Nildemar A. M.Ferreira, Ana Carolina S. Coutinho Rumbao, Dolores R. R. Lazar, Valter Ussui - Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Titania **660-661** (2010) 788-793.
22. Trần Bá Toàn, Lê Thị Ngọc Tú, Vũ Thị Hạnh Thu - Nghiên cứu và chế tạo vật liệu quang xúc tác TiO₂ cấu trúc nano ống bằng phương pháp thủy nhiệt, Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu 8 (SPMS-2013) Thái Nguyên tháng 11/2013.

ABSTRACT

FABRICATION AND THE PHOTOCATALYTIC EVALUATING METHOD OF TiO₂ NANOMATERIALS BY METHYLENE BLUE AND TEREPHTHALIC ACID

Thi Ngoc Tu Le^{1,2}, Thi Hanh Thu Vu²

¹*Dong Thap University, 783 Pham Huu Lau, Ward 6, Cao Lanh City, Dong Thap Province*

²*Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Vietnam National University in Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, Ho Chi Minh City*

*Email: ltntu@dthu.edu.vn

This paper describes a method of fabrication and photocatalytic characterization of TiO₂ nanostructures such as powders, tubes and films. The TiO₂ nanotubes and films were fabricated by hydrothermal method from commercial powders and DC magnetron sputtering. In this study, the terephthalic acid (AT) solution was used as a "probe" fluorescence and Methylene Blue (MB) solution as a colour indicator to indentify the generation of •OH hydroxyl and superoxide O²⁻ radicals in photocatalytic reaction. It shows that the method based on MB and AT solutions is of high reliability, suitable for preparation of TiO₂ powders, tubes and films. With 25 mg TiO₂ nanostructures, the photocatalytic properties of nanotubes are better than those of the films and precursor powders.

Keywords: photocatalyst, TiO₂, Methylene Blue, terephthalic acid.