

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP THANH NANO $\text{TiO}_2$ ĐƠN PHA BROOKITE VÀ TỔ HỢP $\text{TiO}_2$ -AU ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CHẤT MÀU Ô NHIỄM NƯỚC

Đến tòa soạn 25-04-2023

Trần Thị Thương Huyền<sup>1\*</sup>, Lê Thị Quỳnh Xuân<sup>1</sup>, Nguyễn Nhật Linh<sup>1</sup>, Đỗ Hoàng Tùng<sup>2</sup>, Nguyễn Trường Sơn<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Minh Thủy<sup>3</sup>, Phạm Thị Thu Hiền<sup>3</sup>, Đỗ Huy Hoàng<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Vật lý, Đại học Sư phạm Thái Nguyên, 2 Lương Ngọc Quyến, Quang Trung, Thái Nguyên

<sup>4</sup>Khoa Hóa học, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Phan Chu Trinh, Hoàn Kiếm, Hà Nội

\*Email: huyenttt@ims.vast.ac.vn

### SUMMARY

#### SYNTHESIS OF $\text{TiO}_2$ -BROOKITE NANORODS AND $\text{TiO}_2$ -AU COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYES IN WATER

*Brookite, one of  $\text{TiO}_2$  phases, were successfully synthesized by hydrothermal method and characterized by X-ray powder diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy (DRS), and scanning electron microscopy (SEM) and transmitting electron microscope (TEM). Modifying of  $\text{TiO}_2$  brookite nanorods surface with gold nanoparticles (Au NPs) by the cold plasma technique was investigated. Photocatalytic properties of samples were evaluated through the photodegradation of dyes rhodamine 101 (RB101). The  $\text{TiO}_2$ -Au photocatalysts are active under visible light while the pure  $\text{TiO}_2$  brookite exhibited high activity under the ultraviolet light.*

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , Au, plasma-liquid interaction, photocatalytic, nanorods.

### 1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, Việt Nam luôn thuộc top đầu các quốc gia xuất khẩu hàng may mặc, có cơ hội thu hút nguồn lực đầu tư lớn từ nước ngoài. Tuy nhiên, đứng trước nỗi lo về các hệ lụy môi trường mà các nhà máy dệt nhuộm gây ra đã khiến nhiều địa phương buộc phải từ chối các dự án trị giá hàng tỉ đô la đầu tư vào lĩnh vực này. Nước thải dệt nhuộm gây ra các vấn đề ô nhiễm môi trường không chỉ xuất hiện tại những khu công nghiệp, ven đô, đô thị mà còn xuất hiện cả ở những vùng nông thôn, nơi có nghề truyền thống là dệt nhuộm. Và đây là một trong những vấn đề nan giải mà nhà nước ta hiện nay vẫn đang tìm

cách giảm thiểu vấn đề ô nhiễm từ nghề dệt nhuộm truyền thống tại những vùng nông thôn này.

Trong thuốc nhuộm có cả những chất dễ phân giải vi sinh như bột sắn dùng hồ sợi dọc và những chất khó phân giải vi sinh như Polyvinyl axetat, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm hoạt tính và các chất dùng tẩy trắng vải. Các loại vải càng sử dụng nhiều xơ sợi tổng hợp như Polyester càng dùng nhiều thuốc nhuộm và các chất phụ trợ khó phân giải vi sinh, dẫn tới lượng chất gây ô nhiễm môi trường trong nước thải càng cao. Sự ô nhiễm môi trường tại các làng nghề dệt nhuộm không những chỉ ảnh hưởng đến sức khỏe của con người mà còn gây ra những tổn thất

nặng nề về mặt kinh tế và những xung đột môi trường trong cộng đồng nảy sinh ngày càng lớn [1–4].

Quang xúc tác được biết đến là quá trình oxy hóa tiên tiến nâng cao đã thu hút sự chú ý đặc biệt trong ứng dụng xử lý nước, nước thải bởi đặc tính không chọn lọc và có thể loại bỏ hiệu quả khi chất ô nhiễm ở nồng độ thấp. Để kích hoạt quá trình quang xúc tác thành công, việc lựa chọn vật liệu là yếu tố cần xem xét đầu tiên. Vật liệu nano bán dẫn titan dioxit ( $\text{TiO}_2$ ) được coi là một trong những vật liệu quang xúc tác tiềm năng, đã được nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua do những ưu điểm như độ ổn định hóa học, cơ học tốt, lành tính, thân thiện môi trường [5]. Trong số ba pha tinh thể chính của  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutile, brookite), pha anatase được nghiên cứu rộng rãi nhất do hoạt tính quang xúc tác cao. Pha brookite được nghiên cứu ít hơn do khó khăn trong tổng hợp vật liệu dạng pha tinh khiết, hiệu suất thu hồi cao. Brookite dễ có xu hướng chuyển pha và tạo pha hỗn hợp với anatase hay rutile ngay cả khi tổng hợp theo con đường hóa ướt như phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ không quá cao so với phương pháp nung ủ [6]. Phát triển tinh thể trong môi trường bazơ mạnh, hỗn hợp anatase/brookite dễ hình thành, trong khi hỗn hợp brookite/rutile có xu hướng kết tinh trong môi trường axit mạnh. Việc nghiên cứu quy trình tổng hợp thành nano  $\text{TiO}_2$  đơn pha brookite chất lượng tinh thể cao và thể hiện hiệu ứng quang xúc tác tốt sẽ góp phần khắc phục một số hạn chế: khai thác lợi thế của pha tinh thể brookite còn ít biết đến, tạo hình thái dạng thanh giúp gia tăng tâm kích hoạt trên một đơn vị diện tích bề mặt vật liệu, ổn định pha tinh thể khi sử dụng phương pháp thủy nhiệt thay vì nung ủ nhiệt độ cao. Ngoài ra, vấn đề cải thiện vùng hoạt động của  $\text{TiO}_2$  được khảo sát nghiên cứu khi kết hợp với các hạt nano vàng (Au) bằng kỹ thuật chiếu plasma lạnh, hạn chế việc sử dụng thêm hóa chất cho quá trình khử ion vàng thành vàng nguyên tử cũng như rút ngắn thời gian tổng hợp vật liệu [7–11].

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp thanh nano $\text{TiO}_2$ đơn pha brookite

Thanh nano  $\text{TiO}_2$  đơn pha brookite được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo 5 bước sau:

+ Bước 1: Cho vào cốc thủy tinh (dung tích 100 ml) 40 mL nước cất. Sau đó, thêm từ từ 2,5 mL dung dịch tiền chất  $\text{Ti}^{4+}$  (Titan butoxit) trong điều kiện khuấy trộn đều ở nhiệt độ phòng, tạo dung dịch phức hợp  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  hơi đục, màu trắng nhạt.

+ Bước 2: Sau 30 phút khuấy, thêm từ từ 10g urê vào hỗn hợp dung dịch trên và duy trì khuấy tiếp 30 phút. Sử dụng urê có vai trò thúc đẩy quá trình tinh thể hóa từ phức hợp chứa  $\text{Ti}^{4+}$  sang pha tinh thể brookite.

+ Bước 3: Nhỏ từ từ 4 mL natri lactat vào hỗn hợp dung dịch trên, duy trì khuấy đều trong 1 giờ trước khi chuyển hỗn hợp dung dịch vào bình Teflon chịu nhiệt (dung tích 100 mL). Việc sử dụng natri lactat không chỉ có tác dụng tạo phức titan-lactat mà còn giúp ổn định mạng tinh thể brookite bởi các ion  $\text{Na}^+$ .

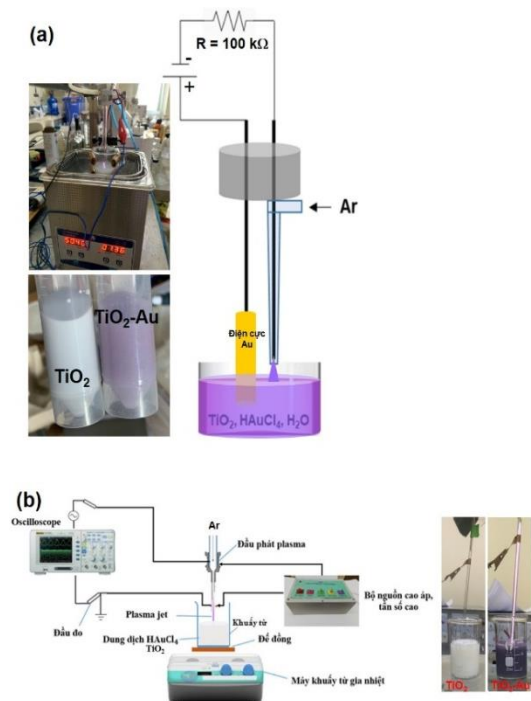
+ Bước 4: Tiến hành quá trình phát triển tinh thể trong hệ thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau 150, 200, 250 °C và theo các thời gian khác nhau 12, 15, 18 giờ. Sau khi kết thúc quá trình thủy nhiệt, hệ bình thủy nhiệt được để nguội từ từ về nhiệt độ phòng.

+ Bước 5: Thu hồi và làm sạch mẫu. Hỗn hợp dung dịch  $\text{TiO}_2$  thu được được ly tâm (5800 vòng/phút, 5 phút) để loại bỏ phần dung dịch trong suốt không màu chứa các chất dư sau phản ứng. Lặp lại quy trình ly tâm trên hai lần với nước cất và một lần với cồn. Mẫu rắn màu trắng được sấy khô ở 70 °C qua đêm, nghiền bằng chày cối thành bột mịn màu trắng.

### 2.2. Tổng hợp hệ vật liệu nano $\text{TiO}_2$ -Au bằng phương pháp chiếu tia plasma

\* *Sử dụng nguồn phát một chiều*: bao gồm nguồn cao áp một chiều dạng xung, một vòi phun microplasma, một điện cực vàng và một cốc thủy tinh chứa dung dịch tiền chất. Vòi phun plasma được làm bằng teflon với một đầu là một hình trụ rỗng với đường kính ngoài 15 mm và đường kính trong 10 mm chứa điện cực tạo plasma. Đầu kia của vòi phun được gắn một giắc nối nhanh Φ 6 mm. Điện cực phát plasma là thanh wolfram đường kính 1,6 mm kết nối với cao áp qua một điện trở 100 kΩ. Điện cực còn lại làm bằng vàng và được nhúng trong dung dịch

tiền chất. Hình 1a thể hiện sơ đồ bố trí hệ phát microplasma. Bằng việc đảo chiều nguồn điện sẽ thu được sơ đồ cho hệ biến tính  $\text{TiO}_2$  (điện cực Au nối với cực -) và khử  $\text{Au}^{3+}$  thành  $\text{Au}^0$  (điện cực Au nối với cực +).



Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm biến tính  $\text{TiO}_2$  và chế tạo  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  bằng kỹ thuật (a) microplasma, (b) plasma jet.

+ Biến tính  $\text{TiO}_2$ : hỗn hợp dung dịch nồng độ thấp bao gồm  $\text{NH}_3$  (1%) và  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1%) và  $\text{TiO}_2$  (nồng độ 1mg/mL) được chuẩn bị và hòa trộn trước khi hoạt hoá bằng plasma. Dung dịch sau xử lý plasma được thu hồi bằng quay ly tâm và lọc rửa bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ hết  $\text{NH}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  còn dư cho đến khi pH dung dịch đạt trung tính.  $\text{TiO}_2$  rắn sau biến tính sẽ được phân tán lại trong dung dịch nước cất với các nồng độ khác nhau để tiến hành các bước tạo hệ vật liệu nano Au- $\text{TiO}_2$ .

+ Chế tạo Au- $\text{TiO}_2$ : Các mẫu  $\text{TiO}_2$  sau khi đã xử lý bằng plasma được phân tán lại trong nước cất (nồng độ 1 mg/mL) và hòa trộn với dung dịch nồng độ  $\text{HAuCl}_4$  0,06 mM, sau đó tiến hành chiếu plasma trong thời gian 15 phút để khử  $\text{Au}^{3+}$  thành  $\text{Au}^0$  lắng đọng lên bề mặt thanh nano  $\text{TiO}_2$ . Dung dịch các hạt nano tổ hợp Au- $\text{TiO}_2$  thu được có thể được bảo quản dưới dạng dung dịch và bột.

\* Sử dụng nguồn phát xoay chiều: Các bước được tiến hành gần như tương tự. Cấu tạo của hệ phát plasma jet trong trường hợp này bao gồm nguồn có điện áp 8,1 V, cường độ dòng 5,6 A, tốc độ dòng khí 1 L/phút, khoảng cách từ đầu phát plasma đến mặt thoáng dung dịch 0,5 cm. Hình 1b thể hiện sơ đồ bố trí hệ phát plasma jet.

### 2.3. Xác định đặc trưng của vật liệu

Đặc trưng hình thái vật liệu được chụp trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét S-4800 (FE-SEM, Hitachi) và thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 2100 (TEM, JEOL). Đặc trưng thành phần vật liệu và cấu trúc tinh thể được xác định bằng thiết bị EDX (S-4800) và nhiễu xạ tia X D8-ADVANCE (Bruker). Phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến UV-Vis được ghi trên hệ thiết bị Spectrophotometer UH4150, từ đó giúp xác định độ rộng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp đồ thị Tauc.

### 2.4. Thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

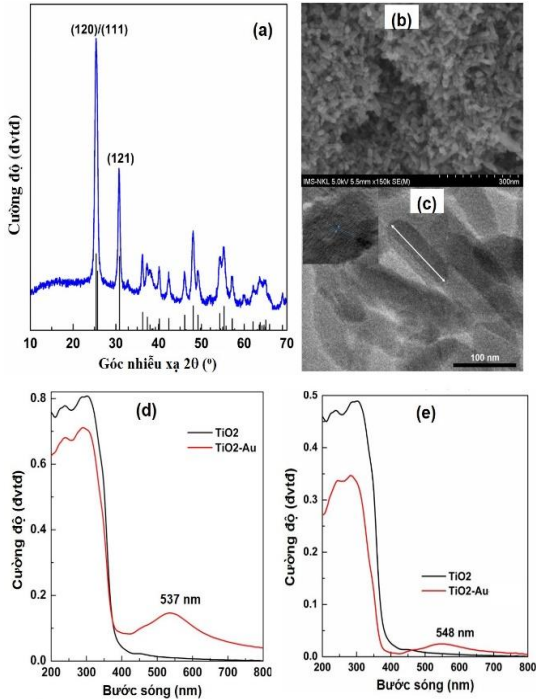
Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  được đánh giá qua hiệu suất mất màu của chất màu Rhodamine 101 (RB101). Thí nghiệm quang xúc tác được tiến hành như sau: cho một lượng bột  $\text{TiO}_2$  hoặc  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  vào 250 ml dung dịch chất màu RB101 nồng độ 10 ppm. Khuấy trộn đều 30 phút hỗn hợp dung dịch này trong tối để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp. Bật đèn chiếu sáng vào hỗn hợp dung dịch trên. Thực hiện lấy 5 mL dung dịch theo thời gian chiếu sáng. Thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng và duy trì khuấy trộn liên tục. Các dung dịch chất màu trước và sau xử lý quang xúc tác được đo phổ hấp thụ trên hệ UV-1800 (Shimadzu, Nhật Bản) trong vùng 200-800 nm. Đánh giá sự suy giảm cường độ đỉnh hấp thụ cực đại của chất màu theo thời gian giúp xác định hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nghiên cứu.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng vật liệu

Kết quả phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X từ Hình 2a thể hiện mẫu  $\text{TiO}_2$  thu được sau quá trình xử lý thủy nhiệt kết tinh dạng đơn pha brookite, được đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ và mặt phẳng

mạng tương ứng là  $25,34^\circ$  (120);  $25,28^\circ$  (111) và  $30,80^\circ$  (121). Ngoài ra còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc lớn hơn (JCPDS 01-072-0100) và phù hợp với các công bố trước đó [10,12,13].



Hình 2. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X, ảnh (b) SEM và (c) TEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  thủy nhiệt ở  $200^\circ\text{C}$  trong 15 giờ.

Hình dạng và kích thước của các tinh thể  $\text{TiO}_2$ -brookite được nghiên cứu qua ảnh vi hình thái SEM và TEM (Hình 2b&c). Các tinh thể này kết tinh dưới dạng thanh, chiều dài khoảng 100 nm và chiều rộng khoảng 30 nm, phân bố tương đối đồng đều. Các mẫu  $\text{TiO}_2$  này được sử dụng cho các nghiên cứu điều khiển các hạt nano Au lắng đọng trên thanh  $\text{TiO}_2$  bằng công nghệ phát plasma ở ngay nhiệt độ phòng.

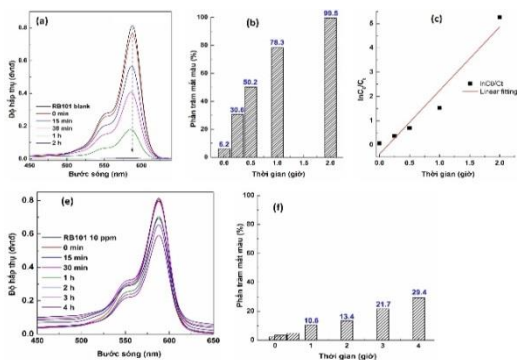
Vật liệu  $\text{TiO}_2$ -Au được tổng hợp dựa trên sự tương tác giữa môi trường chất lỏng và plasma tại bề mặt tiếp xúc. Plasma trong nghiên cứu này được tạo ra trong môi trường khí trơ argon dưới tác dụng điện thế cao áp một chiều (Hình 1a) [11] và xoay chiều (Hình 1b) [14]. Phương pháp này không cần sử dụng hóa chất làm tác nhân khử ion kim loại thành nguyên tử để tạo mầm và phát triển tinh thể như phương pháp hóa học. Dưới hiệu ứng không cân bằng về điện tích tại vùng tiếp xúc với tia plasma sẽ tạo ra các tác nhân khử mạnh như điện tử tự do,  $\text{H}_2\text{O}_2$  để khử hiệu

quả các ion  $\text{Au}^{3+}$  thành  $\text{Au}^0$ . Khi các hạt nano kim loại hình thành sẽ tồn tại một thể tĩnh điện trên bề mặt do sự hấp phụ của các điện tử tự do từ môi trường plasma. Thể tĩnh điện này giúp các hạt không bị kết dính theo thời gian do lực tương tác Coulomb giữa các hạt mang điện. Do vậy, đây được xem là phương pháp chế tạo các hạt kim loại nano không cần thêm các chất ổn định bề mặt.

Sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng của hạt nano vàng tại vùng bước sóng 537 nm (Hình 2d) và 548 nm (Hình 2e) thể hiện quá trình khử các ion  $\text{Au}^{3+}$  thành  $\text{Au}^0$  đã thành công. Sự khác nhau có thể lý giải bởi công suất phát plasma. Công suất phát phụ thuộc điện thế áp vào cũng như loại nguồn điện sử dụng. Và do đó có tác động trực tiếp đến các tính chất vật lý của khối plasma hình thành, qua đó ảnh hưởng đến mật độ của các chất phản ứng/sản phẩm được tạo ra bởi plasma như điện tử tự do ( $e^-$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,... Điều này dẫn đến sự khác nhau trong hình dạng, kích thước, mật độ phân bố của các hạt nano Au được tạo thành giữa hai hệ thiết bị phát plasma. Sự thay đổi phổ hấp thụ của mẫu  $\text{TiO}_2$ -Au so với mẫu  $\text{TiO}_2$  trong Hình 2d cho thấy việc sử dụng nguồn điện áp một chiều tạo tia microplasma giúp  $\text{TiO}_2$  và Au gắn kết với nhau hiệu quả hơn. Sự gắn kết này sẽ được nghiên cứu tiếp qua các khảo sát quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm RB101.

### 3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hiệu quả quang xúc tác của các thanh nano  $\text{TiO}_2$ -brookite được khảo sát trong phản ứng làm mất màu RB101 nồng độ 10 ppm, tỉ lệ xúc tác sử dụng so với chất màu là 4:1. Hàm lượng thấp chất màu được sử dụng trong thí nghiệm nhằm hạn chế quá trình hấp phụ vật lý của chất màu lên bề mặt  $\text{TiO}_2$ , cũng như làm giảm ảnh hưởng của chính các chất nội sinh đến hiệu suất phân hủy, và đảm bảo tính kinh tế cho các ứng dụng thực tế. Kết quả thể hiện ở Hình 3a-c cho thấy  $\text{TiO}_2$ -brookite thể hiện hiệu quả xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng tử ngoại. RB101 bị mất màu hoàn toàn sau 2 giờ chiếu sáng liên tục qua sự biến mất hoàn toàn của đỉnh hấp thụ cực đại đặc trưng của RB101 tại bước sóng 587 nm (Hình 3a). Thông qua đường chuẩn xây dựng mối liên hệ giữa nồng độ chất màu và cường độ hấp thụ, nồng độ của chất màu trong từng thời điểm nghiên cứu được định lượng.

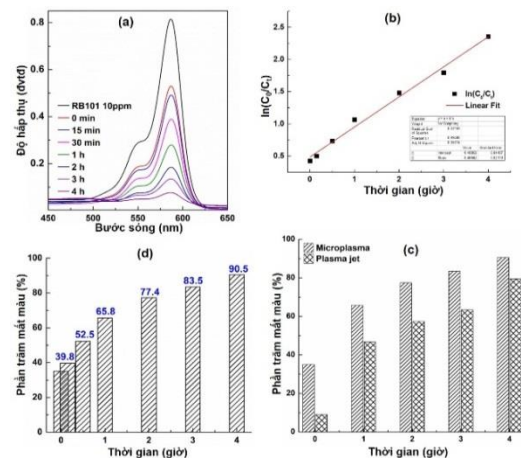


**Hình 3. Hiệu quả quang phân hủy RB101 sử dụng xúc tác  $\text{TiO}_2$  dưới ánh sáng tử ngoại và khả kiến chứng minh qua sự suy giảm phổ hấp thụ (a,e), phần trăm mất màu (b,f), (c) đồ thị xác định bậc phản ứng.**

Hiệu suất mất màu được tính toán và thể hiện cụ thể ở Hình 3b, bậc phản ứng của quá trình phân hủy màu được nghiên cứu dựa trên tỉ lệ nồng độ tại thời điểm nghiên cứu  $C_t$  và nồng độ ban đầu  $C_0$  trên Hình 3c. Trong 0,5 giờ đầu tiên, quá trình quang phân hủy xảy ra rất mạnh và đạt đến 50,2 %. Sau đó quá trình phân hủy xảy ra chậm dần và đạt tới 99% sau 2 giờ chiếu sáng liên tục. Kết quả nghiên cứu thể hiện trên Hình 3c cho thấy quá trình phân hủy màu tuân theo bậc phản ứng là bậc 1. Hiệu quả loại bỏ màu này được giải thích là do có sự phù hợp giữa năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  (xác định qua phổ của Hình 2d&e) và năng lượng của nguồn đèn tử ngoại dùng cho phản ứng quang xúc tác. Hiệu ứng quang xúc tác thể hiện yếu khi lặp lại thí nghiệm quang xúc tác sử dụng  $\text{TiO}_2$  duy trì dưới nguồn ánh sáng khả kiến (Hình 3e&f). Nguồn sáng sử dụng là hỗn hợp của nguồn phát ánh sáng UV và nguồn phát ánh sáng xanh đơn sắc tương ứng với bước sóng 532 nm. Tuy nhiên, nguồn hỗn hợp này lại phù hợp trong thí nghiệm quang xúc tác sử dụng hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$ -Au bởi tận dụng được sự hấp thụ năng lượng hiệu quả của cả hai loại vật liệu này. Hiệu ứng quang xúc tác thể hiện yếu khi lặp lại thí nghiệm quang xúc tác sử dụng  $\text{TiO}_2$  sử dụng nguồn sáng hỗn hợp của nguồn phát ánh sáng UV và nguồn phát ánh sáng xanh đơn sắc tương ứng với bước sóng 532 nm, được coi như tương đương với ánh sáng Mặt trời với phần nhỏ UV (Hình 3e&f). Kết quả cho thấy hiệu quả mất màu chỉ đạt khoảng 13,4% sau 2 giờ và 29,4% sau 4 giờ chiếu sáng. Sự suy giảm hoạt tính của vật liệu  $\text{TiO}_2$  trong điều kiện ánh sáng giả Mặt trời hoàn toàn phù hợp

với kết quả tính toán độ rộng vùng cấm của vật liệu. Năng lượng ánh sáng xanh ứng với bước sóng 532 nm chưa phù hợp để cộng hưởng với năng lượng vùng cấm, dẫn đến không tạo ra các phần tử linh động hay gốc tự do hoạt hóa tham gia vào phản ứng quang phân hủy chất màu. Tuy nhiên, nguồn ánh sáng hỗn hợp này lại phù hợp trong thí nghiệm quang xúc tác sử dụng hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$ -Au bởi sẽ tận dụng được sự hấp thụ năng lượng hiệu quả của cả hai loại vật liệu.

Hình 4a-c thể hiện các kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$ -Au tổng hợp bằng kỹ thuật phát plasma sử dụng nguồn phát một chiều tạo tia microplasma. Phản ứng quang xúc tác được duy trì trong 4 giờ chiếu sáng liên tục đạt hiệu suất quang phân hủy lên tới 90,5%. Độ lệch chuẩn của đường biểu diễn mối liên hệ giữa giá trị  $\ln(C_0/C_t)$  theo thời gian đạt giá trị 99,774. Quá trình quang phân hủy dựa vào gốc tự do sinh ra từ các quá trình oxi hóa khử giữa xúc tác  $\text{TiO}_2$ -Au với điện tử-lỗ trống quang sinh cũng tuân theo bậc 1 của bậc phản ứng, tức là quá trình chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất màu trong điều kiện nghiên cứu.



**Hình 4. (a,b,d) Sự suy giảm phổ hấp thụ của RB101 theo thời gian phản ứng sử dụng  $\text{TiO}_2$ -Au chế tạo bởi nguồn phát microplasma. (c) So sánh hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ -Au chế tạo bằng hai nguồn phát plasma khác nhau.**

Vật liệu trong trường hợp sử dụng nguồn phát một chiều tạo tia microplasma thể hiện hiệu ứng khử màu tương đối cao có thể do (1) đã tạo được liên kết giữa hai vật liệu  $\text{TiO}_2$  và Au góp phần hấp thụ hiệu quả năng lượng từ nguồn sáng tới, (2) công suất phát microplasma mạnh hơn nên tạo ra mật độ cao các

chất oxi hóa khử mạnh như điện tử tự do ( $e^-$ ), phân tử linh động  $H_2O_2$  tham gia hiệu quả cho phản ứng khử màu. Mặt khác, các hạt nano Au có thể đóng góp như là “bể lưu trữ” electron của hệ vật liệu xúc tác, giúp quá trình tạo lỗ trống và điện tử tại bề mặt vật liệu được kéo dài hơn, hệ quả tăng khả năng tạo gốc tự do tương ứng đóng góp vào quá trình phân hủy chất màu. Vật liệu  $TiO_2$ -Au được chế tạo bằng phương pháp microplasma thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với vật liệu được chế tạo bằng phương pháp plasma jet. Cụ thể trong 1 giờ đầu, hoạt tính cao gấp 3,85 lần (Hình 4c). Sau đó, tỉ lệ hoạt tính này được duy trì ổn định ở mức 1,3-1,4 lần. Điều này có thể giải thích do tác động của cường độ plasma tới quá trình khử hóa ion  $Au^{3+}$  về các trạng thái có số oxi hóa thấp hơn  $Au^{2+}$ ,  $Au^+$  và  $Au^0$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu nano  $TiO_2$  đơn pha brookite đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Biến tính vật liệu quang xúc tác  $TiO_2$  với hạt nano kim loại Au đã được thực hiện bằng phương pháp plasma tương tác dung dịch. Phương pháp này giúp rút ngắn thời gian tổng hợp vật liệu, giảm hoá chất sử dụng và mở rộng vùng hoạt động của  $TiO_2$  sang vùng ánh sáng khả kiến. Nghiên cứu này đã thử nghiệm với hai nguồn phát plasma khác nhau. Nguồn một chiều phát microplasma thể hiện hiệu quả biến tính các hạt  $TiO_2$ , cũng như tạo liên kết  $TiO_2$ -Au trong bước khử trực tiếp các ion  $Au^{3+}$  thành  $Au^0$  bám vào các thanh  $TiO_2$  đơn pha brookite. Các kết quả bước đầu này định hướng cho nhóm nghiên cứu thực hiện thêm các thực nghiệm tối ưu hóa quy trình tổng hợp vật liệu, ứng dụng vật liệu trong một số ứng dụng thực tiễn khác như quang xúc tác và tự làm sạch bề mặt.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình phát triển vật lý cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số KHCBVL. 04/21-22.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Lellis B, Fávoro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC, (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, **3**(2), 275-290.

[2] Yaseen DA, Scholz M, (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**(4), 1193–1226.

[3] Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YAG, Elsamahy T, Jiao H, Fu Y, Sun J, (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **231**(2), 113160-113177.

[4] Mokif L, (2019). Removal Methods of Synthetic Dyes from Industrial Wastewater: A review. *Mesopotamia Environmental Journal*, **5**(1), 23-40.

[5] Phan Thị Thùy Trang, Nguyễn Thị Lan, (2022). Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác phân hủy rhodamine B trên vật liệu Prussian blue/  $g-C_3N_4$  dưới vùng ánh sáng nhìn thấy. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **28**(4), 232-237.

[6] Trần Quốc Toàn, Tống Thị Loan, (2022). Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-BIOCHAR bằng phương pháp hóa siêu âm, ứng dụng để thử nghiệm xử lý kháng sinh Ciprofloxacin trong nước. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **28**(4), 104-108.

[7] Guan S, Hao L, Lu Y, (2021). A Review on the Modification Strategies of  $TiO_2$  Photocatalyst. *Coatings*, **1**(2), 30–50.

[8] Humayun M, Khan A, Luo W, (2018). Modification strategies of  $TiO_2$  for potential applications in photocatalysis: A critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **2**(11), 86-102.

[9] Zhu H, Tan J, Qiu J, Wang D, Zhao Z, Lu Z, Huang G, Liu X, Mei Y, (2022). Gold Nanoparticles Decorated Titanium Oxide Nanotubes with Enhanced Antibacterial Activity Driven by Photocatalytic Memory Effect. *Coatings*, **12**(9), 1351-1361.

[10] Li XS, Ma XY, Liu JL, Sun ZG, Zhu B, Zhu AM, (2019). Plasma-promoted Au/ $TiO_2$

nanocatalysts for photocatalytic formaldehyde oxidation under visible-light irradiation, *Catalysis Today*, **337**, 132-138.

[11] Thi Thu Thuy N, Hoang Tung D, Hong Manh L, Kim JH, Kudryashov SI, Hong Minh P, The Hien N, (2020). Plasma Enhanced Wet Chemical Surface Activation of  $\text{TiO}_2$  for the Synthesis of High Performance Photocatalytic Au/ $\text{TiO}_2$  Nanocomposites, *Applied Sciences*, **10(10)**, 3345-3355.

[12] Tran Thi Thuong H, Tran Thi Kim H, Nguyen Quang L, Kosslick H, (2019). Highly

active brookite  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of dyes under the simulated solar-UVA radiation, *Progress in Natural Science: Materials International*, **29(6)**, 641-647.

[13] Do TCMV, Nguyen DQ, Nguyen KT, Le PH, (2019).  $\text{TiO}_2$  and Au- $\text{TiO}_2$  Nanomaterials for Rapid Photocatalytic Degradation of Antibiotic Residues in Aquaculture Wastewater. *Materials*, **12(15)**, 2434-2446.

[14] Nguyen LN, Lamichhane P, Choi EH, Lee GJ, (2021). Structural and Optical Sensing Properties of Nonthermal Atmospheric Plasma-Synthesized Polyethylene Glycol-Functionalized Gold Nanoparticles. *Nanomaterials*, **11(7)**, 1678-1691.