

Nghiên cứu hoạt tính quang hóa TiO_2 cố định trên vật liệu thủy tinh trong quá trình phân hủy methylene xanh

NGUYỄN SỸ HUY HOÀNG, CAO THỊ BÍCH TRÂM, LÊ TIẾN KHOA

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

LÊ PHÚC NGUYỄN

Trung tâm Nghiên cứu phát triển và chế biến dầu khí, Viện Dầu khí Việt Nam

NGUYỄN THỊ MAI HƯƠNG

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP Hồ Chí Minh

Trong nghiên cứu này, các tác giả tiến hành cố định bột TiO_2 Merck thương mại lên nền thủy tinh bằng một phương pháp đơn giản, sử dụng chất kết dính silicone 112 nhằm tạo ra một vật liệu xúc tác quang hóa có khả năng phân hủy tốt phẩm nhuộm hữu cơ methylene xanh, đồng thời dễ dàng thu hồi và tái sử dụng sau xử lý. Những yếu tố ảnh hưởng trong quá trình cố định bột TiO_2 lên nền thủy tinh như thời gian khô keo, thời gian ngâm, nồng độ dung dịch huyền phù TiO_2 , thời gian sấy cũng như những yếu tố ảnh hưởng trong quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác như ánh sáng kích thích, thời gian xử lý tối ưu và độ bền hệ xúc tác đã được khảo sát. Nghiên cứu cho thấy, thời gian khô keo 15 phút, thời gian ngâm 15 phút, nồng độ dung dịch huyền phù TiO_2 10 g/l và thời gian sấy 30 phút là những điều kiện tốt nhất cho phép tạo ra hệ xúc tác TiO_2 /thủy tinh hoạt động tốt dưới ánh sáng kích thích UVA, đem lại hiệu suất xử lý đạt trên 98% sau 4 giờ, và duy trì hiệu suất xử lý trên 90% sau 5 lần sử dụng.

Từ khóa: TiO_2 , thủy tinh, silicone 112, xúc tác quang hóa, methylene xanh.

Giới thiệu

Trong những năm gần đây, theo xu hướng phát triển chung của thế giới, ngành công nghiệp dệt nhuộm đã trở thành một ngành quan trọng, có giá trị kinh tế cao. Tuy nhiên, công nghệ dệt nhuộm cũng đang là một nguồn gây ô nhiễm đáng lo ngại cho môi trường và con người. Đặc trưng chung của các loại nước thải dệt nhuộm là luôn có độ màu rất cao, đến từ các phân tử phẩm nhuộm tổng hợp có cấu tạo phức tạp và khó xử lý bằng phương pháp sinh học như methylene xanh (MB), congo đỏ, các phẩm nhuộm azo, rhodamine B, methyl cam, reactive

đen... Chính vì vậy, tìm kiếm một phương pháp xử lý dung dịch nước chứa các phân tử màu như MB một cách hiệu quả và kinh tế luôn là một thách thức đối với các nhà khoa học [1].

Một trong những phương pháp xử lý thích hợp nước thải dệt nhuộm để loại bỏ các tác nhân độc hại là phương pháp oxy hóa nâng cao (AOPs) dựa trên xúc tác quang hóa TiO_2 [2, 3], vốn có thể tạo ra các gốc hydroxyl có khả năng oxy hóa mạnh mọi hợp chất hữu cơ, biến chúng thành những hợp chất vô cơ không độc hại như CO_2 , H_2O ... và không gây ra các chất gây ô nhiễm thứ cấp [4]. Đặc biệt, để tối ưu hoạt

STUDY ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF
TiO₂ IMMOBILIZED ON GLASS SLIDE FOR THE
DEGRADATION OF METHYLENE BLUE

Summary

In this study, the authors have immobilized the commercial Merck TiO₂ powder on glass substrates by a simple method, using the silicone 112 adhesive in order to create photocatalytic materials which are highly activated photocatalysts for the degradation of methylene blue and easily recovered and reused after water treatment. The factors affecting the photocatalytic activity such as the conditions of TiO₂/glass preparation process and the dye degradation experiment have been also investigated. The results indicated that the glue drying time of 15 minutes, the glass substrate immersion time of 15 minutes, the TiO₂ suspension concentration of 10 g/l and the sample drying time of 30 minutes have been the best conditions to prepare the TiO₂/glass system which can operate under UVA illumination with the dye treatment efficiency of 98%. This photocatalytic TiO₂/glass material could also maintain the treatment efficiency over 90% after 5 times of operation.

Key words: TiO₂, glass, silicone 112, photocatalyst, methylene blue.

tính xúc tác lên mức cao hơn, các nhà khoa học đã nghiên cứu tăng tâm hoạt động của TiO₂ theo đơn vị khối lượng thông qua việc sử dụng TiO₂ dạng hạt có kích thước nano [5]. Tuy nhiên, việc sử dụng TiO₂ dạng hạt nano đem lại trở ngại lớn trong quá trình xử lý, cụ thể là quá trình tách xúc tác khỏi pha nước. Chính vì vậy, thay thế TiO₂ dạng bột bằng TiO₂ cố định trên vật liệu nền đang được xem là giải pháp khả thi trong thời điểm hiện tại.

Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành và đạt được những thành công nhất định đối với con đường cố định TiO₂, với hoạt tính và hiệu suất chuyển hóa không thua kém nhiều so với TiO₂ dạng bột. Chẳng

hạn, P. Kajitvichyanukul [6] đã thành công trong việc chế tạo màng mỏng TiO₂ cố định trên nền thủy tinh bằng phương pháp sol-gel với mục tiêu xử lý loại bỏ ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước thông qua quá trình xúc tác quang hóa. Màng mỏng TiO₂ trong nghiên cứu này còn có khả năng tái sử dụng nhiều lần, với hiệu suất chuyển hóa giảm không đáng kể. Gần đây, S.N. Hosseini [7] cũng đã cố định bột TiO₂ trên những viên đá trân châu nhỏ bằng một phương pháp ngâm tẩm đơn giản nhằm tăng hiệu quả quá trình xử lý quang hóa phenol. Gần đây hơn, M. El-Roz và các cộng sự [8] cũng đã tiến hành cố định TiO₂ trên nền composite Luffa bằng phương pháp sol-gel thủy phân tiền chất TiO₂. Việc cố định TiO₂ lên giá thể cố định để ứng dụng xúc tác quang hóa xử lý nước thải cũng đã có nhiều nghiên cứu đáng kể tại Việt Nam. Có thể kể đến nghiên cứu của PGS Nguyễn Tùng Lâm [9], tiến hành trên TiO₂ composite, kết hợp giữa TiO₂ thương mại và TiO₂ nano điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa hơi hóa học, sau đó được gắn trên vật liệu nano carbon. Loại xúc tác mới này không chỉ cho phép tăng cường hoạt tính quang hóa mà còn có thể giảm giá thành sử dụng xúc tác. Mặc dù vậy, việc sử dụng phương pháp tổng hợp phức tạp cũng như vật liệu nano carbon rất khó tổng hợp với số lượng lớn đã khiến hướng nghiên cứu này khó áp dụng vào thực tế. Gần đây, một nghiên cứu khác của nhóm nghiên cứu bao gồm Nguyễn Thế Vinh và cộng sự [10] đã được tiến hành nhằm loại bỏ các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm và vi khuẩn gây bệnh E.coli bằng quá trình xúc tác quang hóa, sử dụng TiO₂ dạng màng mỏng. Tuy nhiên, có thể thấy các vật liệu của các nhóm tác giả này vẫn có giá thành rất cao và không thuận lợi cho việc tổng hợp ở quy mô công nghiệp. Hơn nữa, các hợp chất màu trong nước thải dệt nhuộm như MB thông thường rất khó xử lý so với các vi khuẩn, hợp chất hữu cơ thông thường.

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu cố định TiO₂ dạng bột lên chất nền thủy tinh (lame) bằng một phương pháp có giá thành rẻ mà vẫn đảm bảo hoạt tính xúc tác của TiO₂: sử dụng chất kết dính silicon. Chúng tôi cũng khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như điều kiện cố định TiO₂ lên thủy tinh, điều kiện sử dụng xúc tác xử lý MB nhằm mục đích tối ưu hóa quá trình xử lý của hệ TiO₂/thủy tinh.

Thực nghiệm

Điều chế hệ xúc tác TiO_2 /thủy tinh

TiO_2 Merck (mã sản phẩm 100808) được chúng tôi cố định lên nền thủy tinh bằng phương pháp phủ nhúng thông qua việc sử dụng kết hợp chất kết dính silicone. Ban đầu, bột TiO_2 được hòa vào nước cất, tiến hành đánh siêu âm trong 60 phút để tạo ra dung dịch huyền phù TiO_2 . Trong thời gian đó, các mẫu lame thủy tinh được chùi rửa cẩn thận với ethanol, làm khô rồi phủ lên một lớp màng mỏng keo silicone 112. Sau đó, các mẫu lame được để khô trong một khoảng thời gian (dao động từ 5 đến 60 phút) rồi nhúng vào dung dịch huyền phù TiO_2 từ 5 đến 60 phút. Sản phẩm sau khi nhúng được để khô tự nhiên trong không khí, hoặc sấy ở 100°C từ 30 đến 120 phút. Cuối cùng, các mẫu lame được rửa sạch để loại bỏ những hạt TiO_2 chưa bám dính lên lame và đem đi sử dụng cho các thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa.

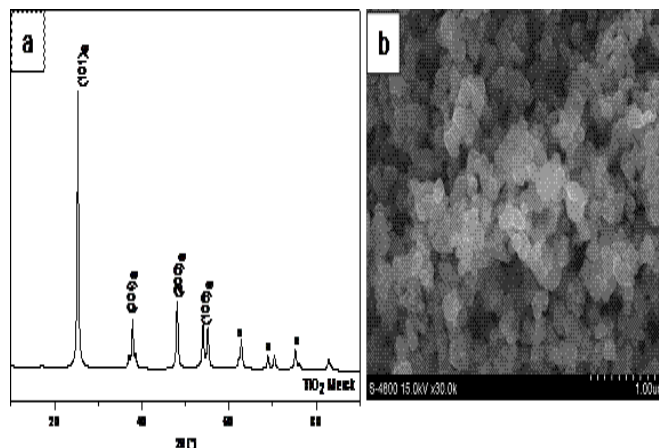
Khảo sát cấu trúc, hình thái bề mặt của TiO_2 Merck

Trước khi được cố định lên lame thủy tinh, cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của các hạt TiO_2 Merck được kiểm tra thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Giảm đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy nhiễu xạ SIEMENS D5000 sử dụng tia $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) với thể gia tốc và cường độ dòng sử dụng lần lượt là 40 kV và 20 mA. Dữ liệu được thu thập từ 20° đến 80° (2θ) với bước nhảy là $0,03^\circ$ và thời gian nhảy là 0,8 s. Hình dáng và kích thước hạt được quan sát trên ảnh SEM chụp trên máy Hitachi S-4800 hoạt động ở 10^{-10} A và 30 keV.

Khảo sát hoạt tính quang hóa xúc tác

Hoạt tính quang hóa xúc tác của các mẫu TiO_2 cố định lên lame thủy tinh được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy MB dưới bức xạ UV và khả kiến. Đây là một phẩm nhuộm điển hình thường được sử dụng trong các nghiên cứu xúc tác quang hóa trên thế giới. Trước khi phản ứng, 2 mẫu lame phủ TiO_2 được cho vào becher thủy tinh chứa 250 ml dung dịch MB 4 ppm. Becher được đặt trong hệ điều nhiệt (30°C) và được sục O_2 liên tục. Sau đó, toàn bộ hệ được chiếu sáng bằng đèn UVA 9 W (315-380 nm) hoặc khả kiến 9 W (380-740 nm) để phản ứng quang hóa xúc tác phân hủy MB diễn ra. Trong quá trình phản ứng, pH của dung dịch cố định ở pH 7. Sự

thay đổi nồng độ dung dịch MB được theo dõi bằng phương pháp so màu trên máy SP-300 Optima.



Hình 1: (a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 Merck, (b) Ảnh SEM của mẫu TiO_2 Merck

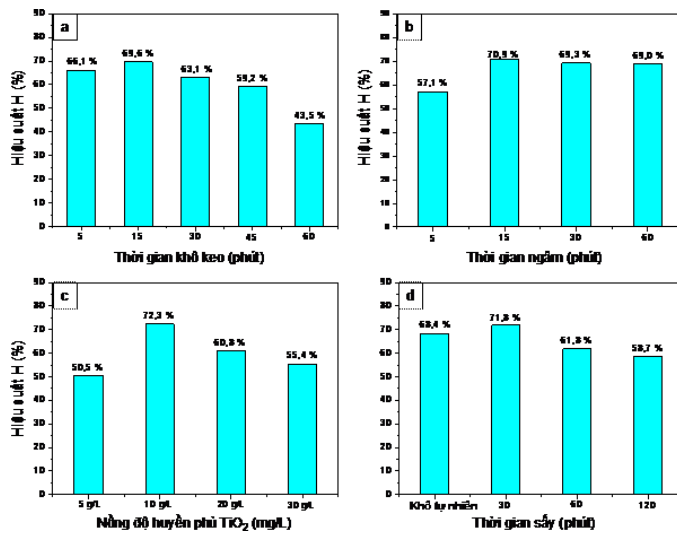
Kết quả và biện luận

Cấu trúc tinh thể và hình thái của TiO_2 Merck

Hình 1a trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 Merck, cho thấy tồn tại một pha duy nhất ứng với pha anatase (nhóm không gian $I4_1/amd$, $a = 3,7826 \text{ \AA}$, $c = 9,498 \text{ \AA}$, JCPDS N° 21-1272) vốn có các vạch đặc trưng (101), (004), (200) et (105). Nhiều nghiên cứu đã báo cáo hoạt tính xúc tác quang hóa của pha anatase thường cao hơn rutile, vì vậy TiO_2 Merck tỏ ra phù hợp với mục đích ứng dụng xử lý MB dưới bức xạ UV. Hình 1b thể hiện ảnh SEM của các mẫu TiO_2 Merck. Mẫu xúc tác chứa các hạt TiO_2 hình khối cầu với kích thước từ 100 đến 200 nm. Kích thước này không quá lớn, vì vậy cũng thích hợp để cố định đều đặn lên mặt lame thủy tinh thông qua việc sử dụng chất kết dính.

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình cố định bột TiO_2 lên nền thủy tinh

Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng chính trong quá trình cố định TiO_2 thương mại lên nền thủy tinh đến hoạt tính quang hóa xúc tác lần lượt là: thời gian khô keo, thời gian ngâm lame thủy tinh trong dung dịch huyền phù TiO_2 , nồng độ huyền phù TiO_2 và thời gian sấy lame thủy tinh. Ảnh hưởng của các yếu tố này được chúng tôi khảo sát với 250 ml dung dịch MB 4 ppm, ánh sáng UVA, 2 lame được tổng hợp và thời gian khảo sát là 2 giờ. Kết quả hiệu suất chuyển hóa MB được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình cố định bột TiO_2 /thủy tinh: (a) Thời gian khô keo, (b) Thời gian ngâm, (c) Nồng độ huyền phù TiO_2 , (d) Thời gian sấy

Thời gian khô keo cho các mẫu TiO_2 /lame thủy tinh được chọn lần lượt là 5, 15, 30, 45 và 60 phút. Kết quả khảo sát hoạt tính quang hóa của các mẫu (hình 2a) cho thấy, khi tăng thời gian khô keo thì hiệu suất chuyển hóa MB đạt cao nhất ở 15 phút (69,6%), tuy nhiên nếu tiếp tục tăng thời gian khô keo thì hiệu suất ngày càng giảm. Điều này có thể được giải thích là do nếu để thời gian khô keo quá lâu, khả năng bám dính của keo đối với TiO_2 sẽ bị giảm sút, dẫn đến hàm lượng các hạt TiO_2 trên lame thấp, các hạt TiO_2 cũng dễ bị rửa trôi trong dung dịch huyền phù. Vì vậy, thời gian khô keo 15 phút sẽ được cố định để tiến hành các khảo sát kế tiếp.

Sau khi để khô keo trong 15 phút, các mẫu lame được ngâm trong dung dịch huyền phù TiO_2 . Thời gian ngâm được lựa chọn là 5, 15, 30 và 60 phút nhằm đánh giá ảnh hưởng của thời gian ngâm đến hoạt tính quang xúc tác của hệ TiO_2 /thủy tinh. Hình 2b cho thấy, khi tăng thời gian ngâm từ 5 lên 15 phút, hiệu suất xử lý MB tăng rõ rệt, từ 57,1% đến 70,9%. Nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian ngâm, hiệu suất xử lý MB giảm nhẹ và sau đó gần như không thay đổi. Nguyên nhân có thể do mặc dù tăng thời gian ngâm, nhưng keo trong nước thời gian lâu đã khô, không còn khả năng bám dính thêm các hạt TiO_2 khác. Ngoài ra, sau 15 phút, hạt TiO_2 dính lên keo cũng dễ bị rửa trôi khi rửa qua nước. Vì vậy, thời gian ngâm lame 15 phút được chọn để tiến hành

các khảo sát kế tiếp.

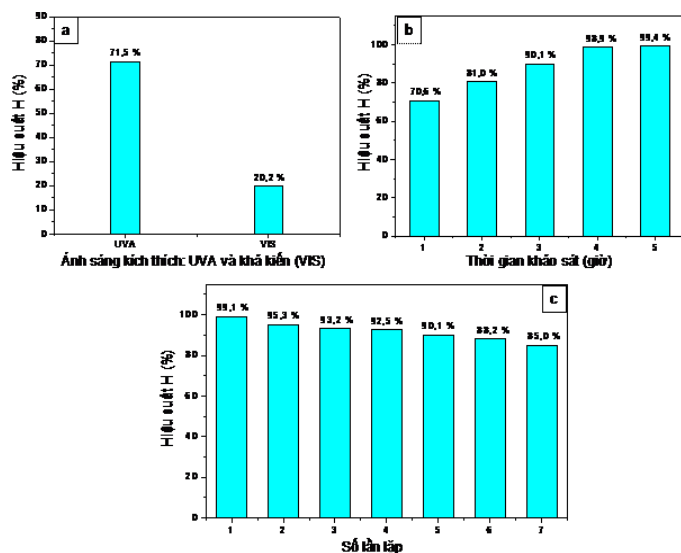
Nồng độ dung dịch huyền phù TiO_2 được thay đổi từ 5, 10, 20 đến 30 g/l nhằm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 lên hoạt tính xúc tác quang hóa. Kết quả trong hình 2c cho thấy, hiệu suất xử lý MB tăng rõ rệt khi tăng nồng độ TiO_2 từ 5 g/l (50,5%) lên 10 g/l (72,3%). Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ TiO_2 lên 20 và 30 g/l thì hiệu suất xử lý MB lại giảm. Rất có thể khi nồng độ dung dịch TiO_2 quá cao, số lượng các phân tử TiO_2 bám dính lên lame thủy tinh sẽ tăng, nhưng chúng lại che khuất lẫn nhau, cản trở ánh sáng đến các phân tử TiO_2 bên trong, từ đó làm giảm hoạt tính xúc tác quang hóa. Như vậy, nồng độ TiO_2 tối ưu là 10 g/l được chọn cho các khảo sát kế tiếp.

Sau khi được ngâm trong dung dịch huyền phù TiO_2 10 g/l trong 15 phút, các mẫu lame phủ TiO_2 được để khô tự nhiên ngoài không khí hoặc được sấy ở 100°C lần lượt trong 30, 60 và 120 phút. Kết quả khảo sát (hình 2d) cho thấy, khi sấy ở nhiệt độ 100°C , thời gian 30 phút, hiệu suất xử lý (71,8%) cao hơn so với để khô tự nhiên (68,4%). Tuy nhiên, khi tăng thời gian sấy lên 60 phút và 120 phút, kích thước các hạt TiO_2 dường như tăng lên, che lẫn nhau, dẫn đến khả năng tiếp nhận ánh sáng bị giảm, từ đó hiệu suất xử lý MB giảm dần. Ngoài ra, mặc dù khi sấy ở nhiệt độ 30 phút, hiệu suất xử lý không chênh lệch quá nhiều so với để khô tự nhiên, nhưng thời gian để khô tự nhiên thường dài (hơn 2 giờ) trước khi được đưa vào sử dụng. Vì vậy, thời gian sấy 30 phút được chọn để tối ưu hóa sản phẩm.

Tóm lại, để tối ưu hóa khả năng xử lý quang hóa MB của TiO_2 /lame thủy tinh, các điều kiện tổng hợp được lựa chọn lần lượt là: thời gian khô keo 15 phút, thời gian ngâm trong huyền phù TiO_2 15 phút, nồng độ huyền phù TiO_2 10 g/l và thời gian sấy là 30 phút.

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Trong phần nghiên cứu này, các mẫu TiO_2 /lame được điều chế trong các điều kiện tối ưu như đã nêu ở trên sẽ được sử dụng để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình khảo sát hoạt tính như: loại ánh sáng kích thích, thời gian xử lý tối ưu và độ bền của xúc tác. Các khảo sát này vẫn được tiến hành với 250 ml dung dịch MB 4 ppm, sử dụng 2 lame phủ TiO_2 , kết quả được trình bày trong hình 3.



Hình 3: các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình khảo sát

Dưới hai loại ánh sáng kích thích khác nhau (UVA và khả kiến), kết quả khảo sát phân hủy MB (hình 3a) cho thấy, sau 2 giờ xử lý, đèn UVA cho hiệu suất chuyển hóa MB cao hơn hẳn (71,5%) so với đèn Vis (20,2%). Điều này không khó giải thích vì đèn UVA cho bước sóng ánh sáng thích hợp hơn (315-380 nm) để kích thích TiO_2 tạo ra các cặp electron - lỗ trống quang sinh, để từ đó sinh ra các gốc tự do như $\text{OH}^\bullet$ (có khả năng phân hủy MB) tốt hơn hẳn so với bước sóng của đèn Vis (380-740 nm). Vì vậy, đèn UVA tỏ ra thích hợp cho loại vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 /lame thủy tinh.

Khi tăng thời gian chiếu sáng dưới bức xạ UV, hiệu suất chuyển hóa MB tăng liên tục và đạt giá trị 98,9% sau 4 giờ (hình 3b). Tiếp tục tăng thời gian xử lý lên 5 giờ, hiệu suất chỉ tăng nhẹ (99,4%). Như vậy, mặc dù 5 giờ chiếu sáng cho hiệu suất cao hơn, nhưng 4 giờ chiếu sáng tỏ ra thích hợp cho các ứng dụng thực tiễn vì thời gian xử lý ngắn hơn hẳn mà hiệu suất chênh lệch không đáng kể.

Các mẫu xúc tác sau khi được khảo sát hoạt tính sẽ được thu hồi, rửa sạch và tái sử dụng cho các lần khảo sát tiếp theo. Dựa vào kết quả trong hình 3c có thể thấy, hiệu suất xử lý luôn duy trì trên 90% qua 5 lần xử lý. Có thể kết luận rằng, hệ xúc tác TiO_2 cố định trên lame thủy tinh bằng silicone 112 có độ bền cao và khả năng kinh tế khi có thể sử dụng và tái sử dụng đến 5 lần. Tùy vào điều kiện nước thải và yêu cầu xử lý, TiO_2 /thủy tinh có thể được xem xét để tái sử dụng đến lần thứ 6 hay thứ 7, hoặc nhiều hơn.

Kết luận

TiO_2 Merck được cố định trên nền thủy tinh bằng chất kết dính silicone cho thấy không chỉ có độ kết dính TiO_2 tốt mà còn thể hiện hoạt tính quang hóa xử lý hiệu quả MB dưới bức xạ UV. Dưới những điều kiện tổng hợp bao gồm thời gian khô keo 15 phút, thời gian ngâm 15 phút, nồng độ dung dịch huyền phù TiO_2 10 g/l và thời gian sấy 30 phút, TiO_2 /thủy tinh có khả năng xử lý trên 98% MB dưới ánh sáng kích thích UVA sau 4 giờ, và duy trì hiệu suất xử lý trên 90% sau 5 lần sử dụng. Đây là những kết quả nền tảng ban đầu, cho phép chúng tôi tiếp tục tiến hành những nghiên cứu sử dụng TiO_2 cố định trên nền thủy tinh nhằm đưa vào áp dụng trong thực tế trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Börnick, T.C. Schmidt, Amines, In: Organic pollutants in the water cycle. Properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds, T. Reemtsma & M. Jekel, (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2006) 181-208.
- [2] P. Cooper, Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available, J. Soc. Dyers Colour. 109(3) (1993) 97-100.
- [3] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C 1 (2000) 1-21.
- [4] T.M. Trí và T.M. Trung, Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, Khoa học và kỹ thuật 195 (2006).
- [5] M. Anpo, Preparation, characterization, and reactivities of highly functional titanium oxide-based photocatalysts able to operate under UV-Visible light irradiation: approaches in realizing high efficiency in the use of visible light, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77 (2004) 1427-1442.
- [6] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai and S. Pongpoom, Sol-gel preparation and properties study of TiO_2 thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process, Sci. Tech. Adv. Mater. 6 (2005) 352-358.
- [7] S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughib and N. Taghavinia, Immobilization of TiO_2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, Appl. Catal. B 74 (2007) 53-62.
- [8] M. El-Roz, Z. Haidar, L. Lakiss, J. Toufaily and F. Thibault-Starzyk, Immobilization of TiO_2 nanoparticles on natural Luffa cylindrica fibers for photocatalytic applications, RSC Adv., 3 (2013) 3438-3445.
- [9] Ngô Tuấn Anh và Nguyễn Tùng Lâm, Xúc tác quang hóa TiO_2 "micro nano composited" mang trên vật liệu nano carbon có cấu trúc, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Đà Nẵng, số 3 (2008) 83-91.
- [10] The Vinh Nguyen, Nguyen Pham Khuong Duy and Le Thi Xinh, Research on TiO_2 -based photocatalyst thin film and its application in a pilot-scale supply water treatment system, Environment Asia 23 (2009) 35-40.