

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ NH₃ ĐẾN THÀNH PHẦN PHA TINH THỂ VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA N-TiO₂

Lê Diên Thân^{1*}, Ngô Sỹ Lương²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Bộ Công Thương

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Đến Tòa soạn 25-8-2013

Abstract

Influence of NH₃ concentration to phase component and photocatalytic of N-TiO₂ has been researched. Results showed that NH₃ is orientation agents of the structure, promoted the formation of oxygen vacancies (V₀) in crystalline N-TiO₂, narrow band gap and increase photocatalytic activity under visible light of prepered products. The interaction of NH₃ with Ti(IV) changed of electron structure and the condensation model of the precursor molecules, that is cause of the phase component changing of the precipitation powder from rutils to anatase and amorphous. Experimental results showed that appropriate NH₃/TiCl₄ molar ratio for prepare N-TiO₂ powder is 4.2.

Keywords: N-TiO₂, photocatalytic, oxygen vacancies, phase component.

1. GIỚI THIỆU

Titan đioxit kích thước nanomet biến tính bởi nitơ (N-TiO₂) thường có hoạt tính quang xúc tác cao và ổn định dưới ánh sáng nhìn thấy nên được quan tâm nghiên cứu trong khoảng 10 năm gần đây [3-10]. Trong quá trình đó, thành phần pha tinh thể và khuyết oxi (V₀) được cho là những nhân tố có liên quan chặt chẽ đến tính chất quang xúc tác của sản phẩm [5, 6, 11]. Vì vậy, nguyên nhân của sự chuyển pha và sự tạo thành (V₀) cũng như ảnh hưởng của chúng đến tính chất quang xúc tác của N-TiO₂ kích thước nanomet là vấn đề cần được quan tâm khảo sát.

Đã có khá nhiều công trình đề cập đến vấn đề trên nhưng kết quả đưa ra còn chưa thống nhất. B. Kosowka và các đồng nghiệp đã điều chế N-TiO₂ theo phương pháp nung TiO₂.xH₂O trong dòng khí NH₃ ở các nhiệt độ khác nhau và thấy rằng sự có mặt của nitơ không có ảnh hưởng đến nhiệt chuyển pha của sản phẩm [13]. J. Li và các cộng sự cho rằng nitơ không có ảnh hưởng nào đến việc tạo thêm pha mới [14]. Trái lại, G. Liu và các đồng nghiệp đã nghiên cứu quá trình chuyển pha khi nghiên cứu TiO₂ thương mại trong dòng khí N₂ (không khí) và NH₃, kết quả cho thấy sự có mặt của NH₃ đã làm chậm quá trình chuyển pha anata thành rutin và làm tăng bề mặt riêng của sản phẩm lên hơn hai lần [15]. Ảnh hưởng trái ngược nhau của nguyên tố pha tạp đến sự chuyển pha của N-TiO₂ cũng nhận được từ nhiều

nhà nghiên cứu. Các tác giả [11, 12] cho rằng nguyên nhân của sự chuyển pha là do ảnh hưởng của độ pH, của loại dung môi [25]. Các tác giả [3, 8, 16, 19] cho rằng nguyên tố pha tạp làm kim hãm quá trình chuyển pha, ngược lại các tác giả [23, 24] cho rằng nguyên tố pha tạp đã thúc đẩy quá trình chuyển pha. Trong khi đó, nguyên nhân của hiện tượng trên ít được đề cập và kết quả còn chưa thống nhất. Tác giả công trình [12] đã nghiên cứu thận trọng quá trình kết tủa Ti(IV) từ dung dịch nước và cho rằng, mầm tinh thể anata và rutin đồng thời được hình thành trong quá trình thủy phân. Trong môi trường axit mạnh (HCl, HNO₃), mầm tinh thể anata kém bền nên bị hòa tan, mầm tinh thể rutin bền hơn nên được bảo toàn và phát triển thành pha rutin [12]. Tuy nhiên, sự tạo thành TiO₂ anata khi có mặt SO₄²⁻ hoặc F⁻ trong dung dịch thủy phân đã không được giải thích thỏa đáng [12, tr.162]. Với hiện tượng trên, tác giả [4, tr.10-11] cho rằng, sự sắp xếp bát diện thứ ba trong quá trình ngưng tụ là rất quan trọng, nó xác định mầm tinh thể có dạng anata hay rutin. Khi có mặt, SO₄²⁻ tương tác tĩnh điện với các bát diện hydroxyt, do hiệu ứng không gian của SO₄²⁻ mà các bát diện tiếp theo, bắt đầu từ bát diện thứ ba sẽ ngưng tụ theo hướng hình thành pha anata. Theo quan điểm này, sự thay đổi thành phần pha của bột kết tủa khi có mặt NH₃, một phân tử trung hòa điện không được giải thích.

Mặt khác, nhiều tác giả đã chứng minh rằng,

trống oxi (V_0) có thể làm hẹp vùng cấm, góp phần làm tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 kích thước nanomet dưới ánh sáng nhìn thấy [5, 22]. Tuy vậy, ảnh hưởng của NH_3 đến sự hình thành V_0 chưa được quan tâm nghiên cứu.

Trong công trình này, trình bày một số kết quả nghiên cứu mới về ảnh hưởng của NH_3 đến sự chuyển pha của bột kết tủa $NH_3-TiO_2.nH_2O$ (chưa nung), sự tạo thành V_0 và tính chất quang xúc tác của bột N- TiO_2 điều chế từ $TiCl_4$ và NH_3 .

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất: $TiCl_4$ (Merck, 99 %), amoniac (Merck, 25 %), nước cất hai lần.

Bột N- TiO_2 được điều chế theo quy trình sau: hoà tan $TiCl_4$ với nước cất ở $\sim 0^\circ C$ nhờ hỗn hợp nước đá muối kết hợp với khuấy trộn mạnh để thu được dung dịch A trong suốt có nồng độ Ti(IV) xác định. Dung dịch B được chuẩn bị bằng cách hoà tan NH_3 trong nước cất đến nồng độ yêu cầu. Trộn hai dung dịch A và B ở nhiệt độ phòng ($25-30^\circ C$) trên máy khuấy từ với nồng độ $TiCl_4$ cố định là 0,35 M còn tỉ lệ mol $NH_3/TiCl_4$ thay đổi. Để ổn định hỗn hợp trong 4 giờ, rửa bột kết tủa 4 lần bằng nước cất, sấy bột thu được ở $80^\circ C$ trong 24 giờ trong tủ sấy chân không, nghiền bột trong cối mã nã. Với tỉ lệ mol $NH_3/TiCl_4$ là: 0; 1,75; 2,10; 2,45; 2,80; 3,15; 3,50; 4,20; 4,90; 5,60 và 7,0 thu được các mẫu bột (chưa nung) kí hiệu từ "a" đến "f" tương ứng.

Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu được ghi trên máy Labsys TG/DSC SETARAM (Pháp) từ $25^\circ C$ đến $800^\circ C$, tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/phút$, trong không khí.

Giản đồ XRD của các mẫu được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Brucker (Đức) với tia K_α của anot Cu có $\lambda = 0,154056$ nm, góc 2θ quét từ $10-70^\circ C$, tốc độ quét $0,030^\circ/s$.

Kích thước hạt trung bình của bột TiO_2 được xác định dựa vào pic đặc trưng trên giản đồ XRD theo công thức Scherrer:

$$\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó, \bar{r} là kích thước hạt trung bình của TiO_2 (nm), λ là bước sóng K_α của anot Cu, β là bán chiều rộng (FWHM) của pic đặc trưng (radian), θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ). Thành phần pha anata trong mẫu được xác định bằng công thức:

$$A = \frac{I_a}{I_a + 1,265I_R} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó: A là thành phần pha anata, %; I_a là cường độ pic 101 của pha anata, I_R là cường độ pic 110 của

pha rutin thu được từ giản đồ XRD.

Hoạt tính quang xúc tác của mẫu được thử bằng cách trộn 0,150 g bột sản phẩm với 200 ml dung dịch xanh metylen (MB) 10 mg/l, khuấy trộn hỗn hợp 30 phút trong tối để cân bằng hấp phụ-giải hấp trước khi chiếu sáng bởi đèn compact Golstar 40 W có $\lambda = 400-700$ nm, cường độ sáng $\sim 3,2$ mW/cm². Sau thời gian chiếu sáng thích hợp, bột được tách ngay khỏi dung dịch trên máy ly tâm Hettirih với tốc độ 10000 vòng/phút. Mật độ quang của dung dịch xanh metylen trước và sau chiếu sáng được xác định bằng phương pháp đo quang ở bước sóng 663 nm trên máy CECIL-CE 1011 (Đức). Hiệu suất phản ứng quang xúc tác H được tính theo công thức:

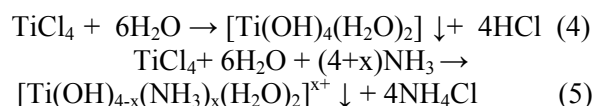
$$H(\%) = \frac{C_d - C_c}{C_d} \cdot 100 \quad (3)$$

Trong đó, C_d và C_c là nồng độ MB tương ứng trước và sau phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $NH_3/TiCl_4$

Thành phần pha của bột kết tủa (chưa nung) phụ thuộc tỉ lệ $NH_3/TiCl_4$ được ghi và đưa ra trên hình 1. Từ hình 1 có thể thấy, khi tỉ lệ $NH_3/TiCl_4$ thay đổi từ $0-1,72$ (hình 1.a, b), bột kết tủa có pha rutin; khi tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 2,1$ (hình 1.c) xuất hiện pic của cả hai pha rutin và anata nhưng cường độ pic của rutin còn rất thấp; khi tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 2,45-2,8$ (hình 1.d, e) các mẫu chỉ có pha anata; khi tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 3,15-7,0$ các mẫu luôn có cấu trúc vô định hình (hình 1.f). Như vậy, khi NH_3 có mặt, thành phần pha của bột kết tủa thay đổi trái chiều từ rutin \rightarrow anata \rightarrow vô định hình. Sự thay đổi đó phụ thuộc rõ rệt vào tỉ lệ mol $NH_3/TiCl_4$. Đây là một hiện tượng thú vị, nguyên nhân của nó có thể là do sự thủy phân khác nhau của $TiCl_4$ trong nước (4) và trong dung dịch nước của NH_3 (5).

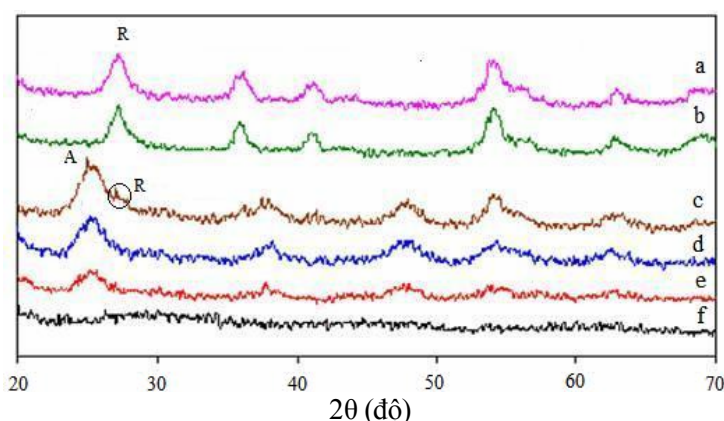


So sánh phản ứng (4) và (5) cho thấy, sự khác biệt đáng chú ý nhất là sự có mặt của NH_3 trong kết tủa của phản ứng (5). Trong điều kiện điều chế tương tự, sự có mặt của nitơ trong bột kết tủa đã được tác tác giả [21] xác nhận bởi phương pháp XPS.

Tuy vậy, trong giản đồ XRD (hình 1. c, d, e, f) không xuất hiện pic đặc trưng của nitơ. Điều đó có thể là do NH_3 đã thâm nhập cấu trúc sản phẩm [8]. Vì vậy chúng tôi cho rằng, đã xảy ra liên kết giữa NH_3 , một phối tử còn cặp điện tử tự do và cation Ti(IV)

còn orbitalan trống, do đó có sự sắp xếp lại điện tử và phân bố lại mật độ điện tích trong các phân tử tiền chất. Điều đó làm thay đổi kiểu ngưng tụ các phân tử tiền chất và khoảng cách giữa các cation $Ti(IV)$ trong cấu trúc sản phẩm. Theo tác giả [12, tr.31], đó là nguyên nhân trực tiếp làm thay đổi cấu trúc của sản phẩm ngưng tụ. Điều đáng chú ý là đối với vật liệu nano, hiệu ứng do giảm kích thước ảnh hưởng đến

tính đối xứng, cấu trúc điện tử và độ rộng vùng cấm của tinh thể [20, tr.3-4]. Trong trường hợp này, hiệu ứng đó sẽ trở nên rõ rệt hơn khi NH_3 tương tác với $Ti(IV)$. Vì vậy, khác với quan điểm của công trình [4], quá trình polyme hóa có thể được định hướng ngay từ khi tạo thành mầm tinh thể từ các phân tử tiền chất đầu tiên.



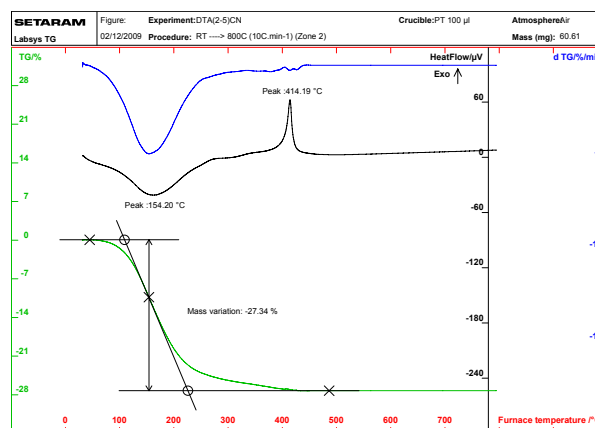
Hình 1: Thành phần pha của mẫu sau sấy phụ thuộc vào tỉ lệ $NH_3/TiCl_4$
 (a) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 0$; (b) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 1,75$; (c) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 2,1$;
 (d) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 2,45$; (e) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 2,8$; (f) Tỉ lệ $NH_3/TiCl_4 = 3,15 \div 7,0$

Theo quan điểm này, có thể giải thích hợp lý các hiện tượng thực nghiệm về sự chuyển pha đã gặp. Ví dụ như khi $[HSO_4]^-$, SO_4^{2-} , F^- có mặt trong dung dịch thủy phân, chúng có thể tương tác với $Ti(IV)$ và làm biến đổi cấu trúc điện tử, làm các phân tử tiền chất ($TiO_2 \cdot nH_2O$) ngưng tụ theo kiểu tạo thành pha anata. Khi các anion Cl^- và NO_3^- có mặt trong dung dịch thủy phân, chúng tương tác với $Ti(IV)$, làm biến đổi cấu trúc điện tử của $TiO_2 \cdot nH_2O$ và ngưng tụ chúng theo kiểu tạo thành pha rutin. Nếu trong dung dịch có mặt cả hai nhóm chức có ảnh hưởng tạo thành pha anata và pha rutin thì sự thay đổi thành phần pha của $TiO_2 \cdot nH_2O$ phụ thuộc vào tỉ lệ tương đối giữa nồng độ của hai nhóm này. Đó chính là trường hợp cùng có mặt NH_3 và Cl^- mà chúng tôi đã trình bày.

3.2. Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt và ảnh hưởng của NH_3 đến sự hình thành V_0

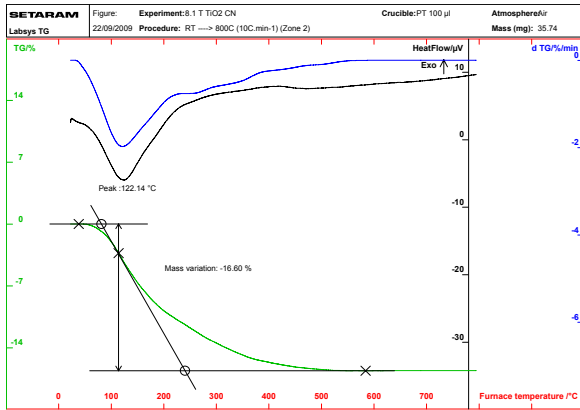
Mẫu "f" và mẫu "a" được đưa đi ghi giản đồ phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu "f" được đưa ra trong hình 2, giản đồ phân tích nhiệt của mẫu "a" được đưa ra trong hình 3. Từ hình 2 có thể thấy, trong giản đồ phân tích nhiệt xuất hiện một pic thu nhiệt ở $154,20^\circ C$ được cho là do mất nước vật lý. Từ $200 \div 300^\circ C$, hiện tượng mất khối lượng xảy ra chậm hơn có thể là do NH_3 bị phân giải [21]. Mẫu "f" mất khối lượng tổng cộng 27,34 %, cao hơn so

với mẫu "a" đối chứng (hình 3) 10,71 %, điều đó có thể là do H_2O và NH_3 chưa được giải phóng như khi sấy mẫu đối chứng ở $80^\circ C$. Từ $300 \div 370^\circ C$, sự thay đổi khối lượng của mẫu là không đáng kể. Từ $370 \div 430^\circ C$, sự thay đổi khối lượng nhẹ được ghi nhận trên đường DTG tương ứng với pic tỏa nhiệt tập trung sắc nét ở $414,19^\circ C$. Trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu đối chứng hình 3 không có pic tỏa nhiệt tương tự, vì vậy nó được cho là có liên quan đến sự có mặt của NH_3 . Giản đồ nhiệt hình 2 còn



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của bột kết tủa khi thủy phân có mặt NH_3

cho thấy, đến 500 °C mẫu không đổi khối lượng, đó là nhiệt độ tối thiểu cần nung mẫu khi điều chế sản phẩm.

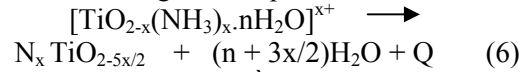


Hình 3: Giảm đồ phân tích nhiệt của bột kết tủa khi thủy phân trong nước

Pic tỏa nhiệt trong phạm vi 400 °C được nhiều tác giả ghi nhận khi nghiên cứu điều chế N-TiO₂ nhưng cách giải thích còn khác nhau [9, 11, 21]. Tác giả [11] tuy nhận được pic tỏa nhiệt nhưng không giải thích rõ nguyên nhân, tác giả [9] cho rằng pic đó là do nhiệt chuyển pha nhưng không có minh chứng trong XRD. S. Sato và các đồng nghiệp [21] cho rằng do Ti(OH)₂ lưỡng tính, NH₃ đi vào phân tử tiền chất theo kiểu phản ứng axit-bazo giữa NH₄OH và Ti(OH)₂, pic tỏa nhiệt nhận được ở 436,8 °C ngay

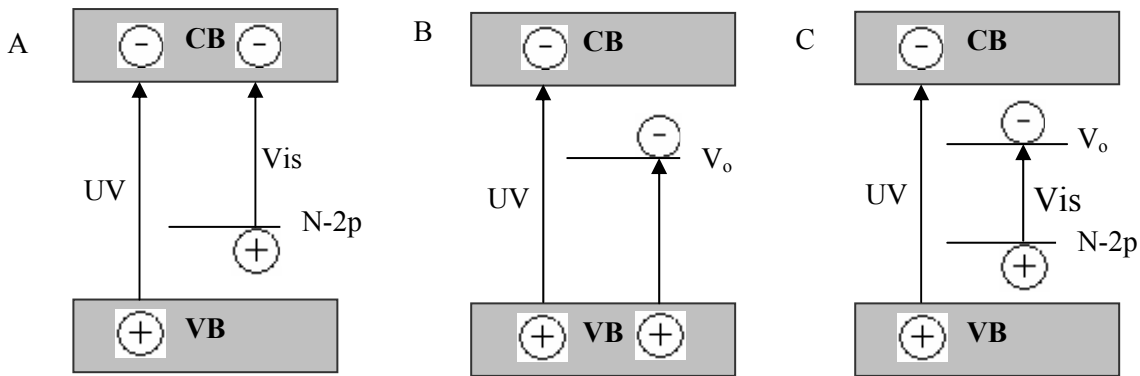
trong điều kiện có độ chân không cao nên nó được cho là do phản ứng giữa NH₄⁺ với oxi tinh thể ở nhiệt độ cao. Theo tác giả [1, tr. 136], nhiệt độ tăng có thể gây ra phản ứng trong cầu nôi, nếu trong thành phần phức chất có nhóm có tính oxi hóa thì trên giản đồ nhiệt của phức chất này thường có hiệu ứng tỏa nhiệt.

Từ những phân tích trên và phản ứng (5) có thể cho rằng, đã xảy ra phản ứng pha rắn giữa NH₃ với oxi ở một nhiệt độ nung thích hợp:



Phản ứng (6) tỏa nhiều nhiệt, gây nên pic tỏa nhiệt ghi nhận được tại 414,19 °C trên đường DTA. Nước tạo thành từ phản ứng (6) thoát ra, gây nên pic giảm khối lượng nhẹ ghi nhận được trên DGA tương ứng với pic tỏa nhiệt nhận được trên DTA. Nghiên cứu giản đồ XRD cho thấy, trong phạm vi 400 °C không xuất hiện sự chuyển pha tập trung rõ rệt nào [2]. Điều đó đã củng cố cho kết luận: pic tỏa nhiệt tại 414,19 °C là do phản ứng (6) tỏa nhiệt.

Mặt khác, phản ứng (6) cho thấy, sự có mặt của NH₃ đã thúc đẩy quá trình tạo thành V₀ trong tinh thể N-TiO₂. Tương đương với Ti(III) trong tinh thể TiO₂ [18], V₀ sẽ hình thành trạng thái năng lượng mới ngay dưới vùng dẫn, làm hẹp vùng cấm, làm tăng khả năng hấp thụ quang và hiệu suất quang xúc tác của sản phẩm dưới ánh sáng nhìn thấy [5, 22]. Sự tạo thành V₀ và trạng thái năng lượng tương ứng với Ti(III) được minh họa trong sơ đồ hình 4 [18].



Hình 4: Sơ đồ minh họa vai trò của trống oxi trong N-TiO₂
A: N-TiO₂; B: V₀-TiO₂; C: V₀, N-TiO₂

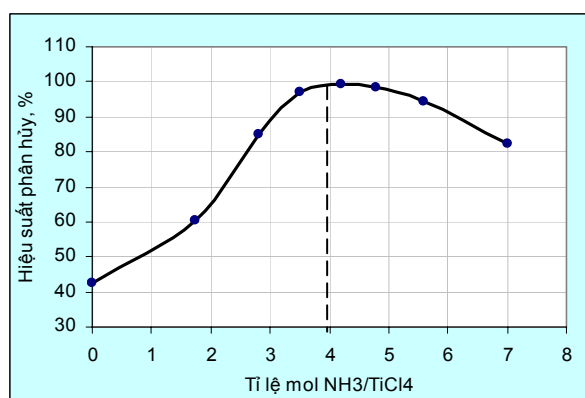
Trong khi ảnh hưởng của nitơ đến cấu trúc và tính chất của sản phẩm còn có ý kiến khác nhau thì vai trò làm hẹp vùng cấm của V₀ đối với N-TiO₂ đã nhận được sự đồng thuận của nhiều tác giả [7, 22]. Vì vậy chúng tôi cho rằng, phản ứng (6) là rất quan trọng đối với quá trình điều chế vật liệu quang xúc tác N-TiO₂ kích thước nanomet từ TiCl₄ và NH₃. Tuy nhiên, tương tác giữa NH₃ và oxi trong pha rắn

là một quá trình phức tạp, trạng thái tồn tại của nitơ trong tinh thể sản phẩm khá đa dạng. Vấn đề này sẽ được chúng tôi đề cập đến trong một bài báo khác.

3.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của N-TiO₂

Các mẫu từ "a" đến "f" (tỉ lệ mol NH₃/TiCl₄ từ 0÷7) sau khi nung ở 600 °C được khảo sát hiệu ứng

quang xúc tác phân hủy xanh metylen dưới ánh sáng đèn compact, kết quả được đưa ra trong hình 5. Kết quả cho thấy, ban đầu khi tỉ lệ NH₃/TiCl₄ tăng thì hiệu suất quang xúc tác tăng, đạt cao nhất khi tỉ lệ NH₃/TiCl₄ = 4,2 là 99,4 % sau 90 phút chiếu ánh sáng đèn compact. Sau đó khi tỉ lệ NH₃/TiCl₄ tăng thì hiệu suất quang xúc tác giảm. Điều này có thể là do khi tỉ lệ NH₃/TiCl₄ < 4,0 thì NH₃ chủ yếu dùng để trung hòa HCl được tạo ra từ phản ứng thủy phân TiCl₄. Vì vậy, lượng NH₃ tham gia phản ứng với Ti(IV) không nhiều [2]. Khi tỉ lệ NH₃/TiCl₄ ≥ 5 thì tỉ lệ NH₃ kết hợp trong bột kết tủa tăng cao, khi phân giải theo nhiệt độ nung có thể tạo ra nhiều khuyết tật tinh thể. Đó là các trung tâm tái hợp, thúc đẩy quá trình tái hợp e⁻, h⁺ quang sinh và làm giảm hiệu suất quang xúc tác của sản phẩm [6, 16]. Vì vậy tỉ lệ mol NH₃/TiCl₄ thích hợp cho quá trình điều chế sản phẩm là 4,2.



Hình 5: Hiệu suất quang xúc tác của N-TiO₂ phụ thuộc tỉ lệ NH₃/TiCl₄ sau 90 phút chiếu sáng

Trong khi nhiều công trình chỉ coi NH₃ là chất điều chỉnh pH [3], kết quả nghiên cứu trên đây chứng tỏ NH₃ là chất pha tạp nitơ có hiệu quả, làm tăng hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB dưới ánh sáng nhìn thấy lên 2,8 lần so với mẫu đối chứng.

4. KẾT LUẬN

- Khi có mặt trong dung dịch thủy phân, NH₃ là chất định hướng cấu trúc, làm thay đổi thành phần pha tinh thể bột kết tủa từ rutin sang anata và vô định hình. Sự biến đổi cấu trúc điện tử và kiểu ngưng tụ các phân tử tiền chất khí NH₃ tạo phức với Ti(IV) được xác định là nguyên nhân của quá trình chuyển pha nói trên;

- Sự có mặt của NH₃ trong bột kết tủa đã thúc đẩy sự tạo thành trống oxi (V₀), góp phần làm hẹp vùng cấm của N-TiO₂. Phản ứng pha rắn giữa NH₃ và oxi được cho là nguyên nhân gây ra pic tỏa nhiệt tại 414,19 °C.

- Tỉ lệ NH₃/TiCl₄ thích hợp để điều chế bột N-TiO₂ từ TiCl₄ và NH₃ theo phương pháp ướt là 4,2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Chí Kiên. *Hóa học phức chất*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).
2. Ngô Sỹ Lương, Lê Diên Thân, Nguyễn Huy Phiêu. *Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian sấy, nung đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của bột N-TiO₂ kích thước nano điều chế theo phương pháp thủy phân TiCl₄ trong dung dịch nước có mặt ammoniac*, Tạp chí Hóa học, **49(2ABC)**, 599-604 (2011).
3. Phạm Phát Tân. *Nghiên cứu biến tính TiO₂ để nâng cao hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ*, Luận án tiến sĩ Hóa học, Viện Công nghệ Hóa học thành phố Hồ Chí Minh (2010).
4. M. Anpo and et al. *Environmentally Benign Photocatalysts - Applications of Titanium Oxide-based Materials*, Springer Science+Business Media, LLC (2010).
5. R. Asahi, T. Morikawa. *Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis*, Chemical Physics, **339(1-3)**, 57-63 (2007).
6. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, **32**, 33-177 (2004).
7. Y.Chen, X.Cao, B. Lin, B.Gao. *Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies*, Applied Surface Science, **264**, 845-852 (2013).
8. F. Dong and et al. *Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition*, Journal of Hazardous Materials, **162**, 763-770 (2009).
9. A. R. Gandhe, Julio B. Fernandes. *A simple method to synthesize N-doped rutile titania with enhanced photocatalytic activity in sunlight*, Journal of Solid State Chemistry, **178**, 2953-2957 (2005).
10. K. Hasimoto, H. Irie, A. Fujishima. *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, Japanese Journal of Applied Physics, **44(12)**, 8269-8285 (2007).
11. D. Huang, S. Liao and et al. *Synthesis and characterization of visible light responsive N-TiO₂ mixed crystal by a modified hydrothermal process*, Journal of Non-Crystalline Solids, **354**, 3965-3972 (2008).
12. Jean – Piere Jolivet. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis, from solution to solid state*, John Wiley & Sons, LTD (2000).
13. B. Kosowska and et al. *The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂.xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis*,

- Solar Energy Materials and Solar Cells, **88(3)**, 269-280 (2005).
14. J. Li, W. Dai and et al. *One pot synthesis of twist-like helix tungsten-nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol*, Applied Catalysis B: Environmental, **82**, 233-243 (2008).
 15. G. Liu and et al. *The role of NH₃ atmosphere in preparing nitrogen-doped TiO₂ by mechanochemical reaction*, Journal of Solid State Chemistry, **179(1)**, 331-335 (2006).
 16. S. Malato and et al. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catalysis Today, **147**, 1-59 (2009).
 17. K. A. Michalow. *Flame spray synthesis and characterization of doped TiO₂ nanoparticles for photoelectric and photocatalytic applications*, Ph. D. Thesis, IM. Stanislawia Technology in Krakow, Academy of Mining and Metallurgy (2009).
 18. F. Napoli, C. D. Valentin. *The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. Nature and energy level of the species*, Chemical Physics Letters, **477(1-3)**, 135-138 (2009).
 19. J. S. Park, W. Choi. *Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface fluorinated TiO₂*, Langmuir, **20**, 11523 (2004).
 20. C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Che & Tham (Eds.). *The Chemistry of nanomaterials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
 21. S. Sato and et al. *Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping*, Applied catalysis A: General, **284**, 131-137 (2005).
 22. C. D. Valentin and et al. *N-doped TiO₂: Theory and experiment*, Chemical Physics, **339**, 44-56 (2007).
 23. J. Xu, W. Dai and et al. *Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response*, Applied Catalysis B: Environmentat, **79**, 72-80 (2007).
 24. G. Yang, and et al. *Study on the photocatalysis of F-S co-doped TiO₂ prepared using solvothermal method*, Applied Catalysis B: Environmental, **96(3-4)**, 458-465 (2010).
 25. S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato. *Visible-light-induced photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_y prepared by solvothermal process in urea-alcohol system*, Journal of the European Ceramic Society, **26(13)**, 2735-2742 (2006).

Liên hệ: Lê Diên Thân

Khoa Công nghệ Hóa học,
 Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Bộ Công thương
 Tiên Kiên - Lâm Thao, Phú Thọ
 Email: ledienthanpt@gmail.com.