

CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA BỘT NANO W-TiO₂ ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ƯỚT

Nguyễn Văn Hưng^{1*}, Đặng Thị Thanh Lê²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp

²Trung tâm Nghiên cứu phát triển và Chuyển giao công nghệ, Đại học Công nghiệp Hà Nội

Đền Tòa soạn 5-6-2013

Abstract

Tungsten-doped nanosized TiO₂ powders were synthesized by a simple wet method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of undoped TiO₂ and W-doped TiO₂ photocatalysts was evaluated by the photocatalytic oxidation of methylene blue in aqueous solution under visible light irradiation to study the influence of the tungsten doping degree on the photocatalytic degradation performance of TiO₂. The results showed that the photocatalytic activity of the W-doped TiO₂ photocatalyst is much higher than that of undoped TiO₂, and the optimum W/Ti molar ratio is 0.5%. Moreover, the study also showed that, the doping W atoms suppress the growth of the TiO₂ crystal and phase transformation.

Keywords: Titanium dioxide, Tungsten, photocatalyst, W-doped TiO₂, methylene blue, wet method.

1. GIỚI THIỆU

Chất quang xúc tác TiO₂ đã được nghiên cứu rộng rãi để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước [1]. Tuy nhiên, TiO₂ ở dạng tinh khiết có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,05 đến 3,26 eV) [1] nên chỉ hoạt động quang xúc tác (QXT) trong vùng ánh sáng tử ngoại gần. Điều này hạn chế khả năng tận dụng nguồn ánh sáng dồi dào từ mặt trời và ánh sáng nhìn thấy từ các nguồn bức xạ khác. Do đó, nhiều nguyên tố khác nhau đã được pha tạp vào mạng tinh thể TiO₂ nhằm nâng cao hơn nữa hoạt tính QXT của nó trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Việc pha tạp các ion kim loại, đặc biệt là các ion kim loại chuyển tiếp có thể giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm, tăng dung lượng hấp phụ các hợp chất hữu cơ và do đó tăng cường hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO₂ [1, 2].

Do bán kính của ion W(VI) là 41 pm bé hơn so với bán kính ion Ti(IV) 53 pm nên ion W⁶⁺ có thể thay thế ion Ti(IV) trong mạng tinh thể TiO₂. Đồng thời, năng lượng vùng cấm của WO₃ là 2,8 eV nên khi có sự tham gia của W(VI) vào mạng tinh thể TiO₂ sẽ tạo nên những khuyết tật có lợi, giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm, giảm quá trình tái hợp electron-lỗ trống và có thể nâng cao hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO₂ [2]. Đã có một vài công trình nghiên cứu điều chế vật liệu W-TiO₂ bằng các phương pháp khác nhau và đánh

giá hoạt tính QXT của sản phẩm điều chế được. S. S. Lee điều chế vật liệu W-TiO₂ từ sự thủy phân dung dịch TiCl₄ và WCl₄. Kết quả cho thấy, vật liệu W-TiO₂ có khả năng phân hủy khí acetandehit trong vùng ánh sáng tử ngoại cao hơn so với vật liệu TiO₂ tinh khiết [3]. X. Z. Li điều chế thành công bột nano WO_x/TiO₂ bằng phương pháp sol-gel với nguồn chất đầu là titan(IV) n-butoxit và amoni wonframmat. X. Z. Li nhận thấy, bột WO_x/TiO₂ có khả năng phân hủy xanh metylen cao hơn so với mẫu TiO₂ không pha tạp. X. Z. Li cho rằng, W(VI) đã giúp thu hẹp vùng cấm, giảm sự tái hợp giữa electron và lỗ trống trong mạng tinh thể TiO₂ [4].

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả về ảnh hưởng của sự pha tạp ion W(VI) đến cấu trúc và tính chất của TiO₂ được điều chế bằng phương pháp ước đơn giản. Đồng thời, đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm thông qua khả năng phân hủy quang xanh metylen trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng đèn Compact.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm được nhận từ hãng Merck mà không cần chế hóa bổ sung, bao gồm: TiOSO₄, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, NaOH và C₂H₅OH.

- Điều chế bột W-TiO₂ và TiO₂

Hòa tan 4 gam TiOSO₄ vào 100 ml nước, thu được dung dịch TiOSO₄. Nhỏ chậm 80 ml dung dịch NaOH 0,5 M vào dung dịch TiOSO₄, khuấy trộn ở nhiệt độ phòng khoảng 1,5 giờ. Huyền phù sau khi thủy phân được rửa vài lần bằng nước cất và sau đó là etanol cho đến khi không còn phát hiện ion SO₄²⁻ trong nước rửa (thử với dung dịch BaCl₂ 0,2 M). Cho tiếp 100 ml dung dịch hỗn hợp etanol- nước (tỷ lệ thể tích etanol/nước là 1/1) cùng với lượng amoni wonframat thích hợp vào titan hydroxit ướt thu được. Hỗn hợp được khuấy đều ở nhiệt độ phòng khoảng 15 giờ, sau đó sấy khô, nghiền mịn rồi nung trong 2 giờ ở nhiệt độ thích hợp thu được bột nano W-TiO₂. Mẫu TiO₂ không pha tạp được điều chế tương tự nhưng không có sự bổ sung amoni wonframat.

- Đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm

Hoạt tính QXT của các mẫu được đánh giá bằng cách trộn 0,15 gam bột sản phẩm vào 200 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ 10 mg/l. Khuấy trộn hỗn hợp 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp. Sau đó chiếu xạ hỗn hợp bằng đèn Compact Golstar 40 W (có 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435, 545 và 610 nm) trong 45 phút. Hiệu suất phản ứng quang xúc tác được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ quang (Abs) của dung dịch trước và sau phản ứng ở cực đại hấp thụ $\lambda = 664$ nm.

2.2. Các phương pháp xác định

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu bột TiO₂ được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) với tia CuK _{α} có $\lambda = 0,154056$ nm, ghi ở 25 °C, góc quét 2 θ từ 20 đến 70°, tốc độ quét 0,03°/s. Kích thước hạt trung bình và thành phần pha được xác định dựa vào các pic đặc trưng của pha anata (101) và pha rutin (110) trên giản đồ XRD theo [5].

Các ảnh TEM của sản phẩm được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản) với hệ số phóng đại khoảng x50 đến x600.000, độ phân giải 3 Å, điện áp gia tốc U khoảng 40 đến 100 kV.

Phổ UV-Vis-DRS của các mẫu bột TiO₂ được ghi bởi máy JASCO-V550 (Nhật Bản) trên nền BaSO₄. Hàm Kubelk-Munk được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu TiO₂ bằng cách vẽ đồ thị tương quan giữa $[F(R)E]^{1/2}$ và năng lượng ánh sáng. Ngưỡng hấp thụ quang (λ_g) được xác định dựa vào phương trình $\lambda_g = 1240/E_g$, trong đó E_g là năng lượng vùng cấm [5].

Các giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch xanh metylen được xác định bằng cách ghi phổ hấp thụ UV-VIS trên máy UV2450 - Shimadzu, Nhật Bản.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung**

Nhiệt độ nung có ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của sản phẩm TiO₂ điều chế. Để khảo sát ảnh hưởng, mẫu W-TiO₂ (tỷ lệ mol W/Ti 0,50 %) được nung ở các nhiệt độ khác nhau: 500; 600, 700, 750 và 800 °C. Các mẫu này được kí hiệu tương ứng từ TW500 đến TW800. Để so sánh, bột khô TiO₂ không pha tạp cũng được nung ở các nhiệt độ trên và các mẫu được kí hiệu tương ứng từ T500 đến T800. Giản đồ XRD của mẫu TiO₂ và W-TiO₂ ở các nhiệt độ nung khác nhau được đưa ra tương ứng ở hình 1 và hình 2. Giá trị kích thước hạt trung bình, thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang được trình bày trong bảng 1.

Từ hình 1, 2 và bảng 1 nhận thấy, cả hai mẫu TiO₂ và W-TiO₂ được nung ở 500 °C và 600 °C đều kết tinh chưa tốt. Khi tăng dần nhiệt độ nung, độ kết tinh và kích thước hạt trung bình tăng dần. Các mẫu W-TiO₂ đều có kích thước hạt trung bình bé hơn so với mẫu TiO₂ ở cùng nhiệt độ nung tương ứng. Như vậy, ion W(VI) đã ức chế sự phát triển các hạt tinh thể TiO₂. Mẫu TiO₂ trong khoảng nhiệt độ nung từ 500 đến 750 °C là đơn pha anata với đỉnh pic đặc trưng ứng góc 2 θ xấp xỉ 25,3°. Nhiệt độ bắt đầu chuyển pha từ anata sang rutin trên mẫu TiO₂ khoảng 800 °C với đỉnh pic đặc trưng cho pha rutin xấp xỉ 27,5°. Trong khi đó, mẫu W-TiO₂ ở khoảng nhiệt độ nung từ 500 đến 800 °C là đơn pha anata. Điều này chứng tỏ rằng, sự có mặt của ion W(VI) trong mạng tinh thể TiO₂ đã ức chế quá trình chuyển pha từ anata sang rutin. L. J. Alemany cho rằng, sự khuếch tán của các nhóm hydroxyl là quá trình chủ yếu cho sự chuyển pha. Do tương tác giữa các ion W(VI) với các nhóm hydroxyl bề mặt làm hạn chế sự khuếch tán của các nhóm hydroxyl nên giảm tốc độ nung kết và ức chế quá trình chuyển pha [6]. Tác dụng kim hãm quá trình chuyển pha của ion W(VI) cũng được tìm thấy trong công trình nghiên cứu [7].

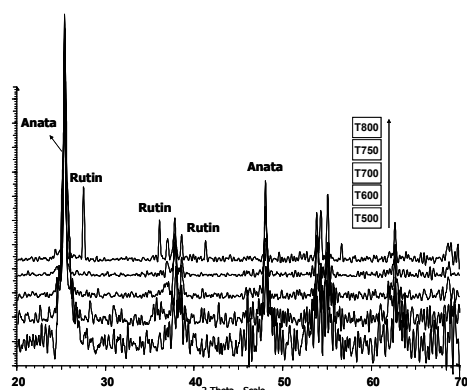
Kết quả ở bảng 1 còn cho thấy, ban đầu khi tăng dần nhiệt độ nung, cả hai vật liệu TiO₂ và W-TiO₂ đều có hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ứng với mẫu được nung ở 750 °C (đối với mẫu TiO₂) và 700 °C (đối với mẫu W-TiO₂). Điều này được cho là khi tăng dần nhiệt độ nung vật liệu ổn định hơn về mặt cấu trúc. Nhưng nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lớn hơn 750 °C (đối với mẫu TiO₂) và 700 °C (đối với mẫu W-TiO₂), hiệu suất phân hủy quang giảm. Nguyên nhân do kích thước hạt trung bình tăng. Các tác giả [7] cũng phát hiện thấy quy luật giảm hiệu suất phân hủy quang khi tăng nhiệt độ nung quá ngưỡng thích hợp. Nhìn chung, vật liệu W-TiO₂ đều có hiệu suất phân hủy quang cao

hơn so với TiO_2 không pha tạp ở các nhiệt độ nung tương ứng. Như vậy, nhiệt độ nung thích hợp cho

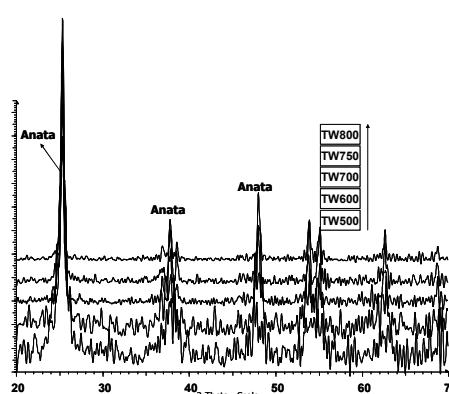
quá trình nung hỗn hợp bột khô gồm $\text{Ti}(\text{OH})_4$ và amoni wonframmat là khoảng 700°C trong 2 giờ.

Bảng 1: Kích thước hạt trung bình (D), thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang (H) của các mẫu TiO_2 và W- TiO_2 ở các nhiệt độ nung khác nhau: 500, 600, 700, 750 và 800°C

Mẫu TiO_2	D, nm	Thành phần pha		H, %	Mẫu W- TiO_2	D, nm	Thành phần pha		H, %
		Anata, %	Rutin, %				Anata, %	Rutin, %	
T500	8,4	100	0	25,43	TW500	6,8	100	0	68,70
T600	13,1	100	0	29,80	TW600	11,9	100	0	81,35
T700	24,7	100	0	37,82	TW700	20,0	100	0	98,47
T750	28,1	100	0	41,34	TW750	25,2	100	0	93,56
T800	35,2	70	30	32,73	TW800	27,9	100	0	84,79



Hình 1: Giảm đồ XRD của các mẫu TiO_2 ở các nhiệt độ nung khác nhau: 500, 600, 700, 750 và 800°C (thứ tự từ dưới lên)

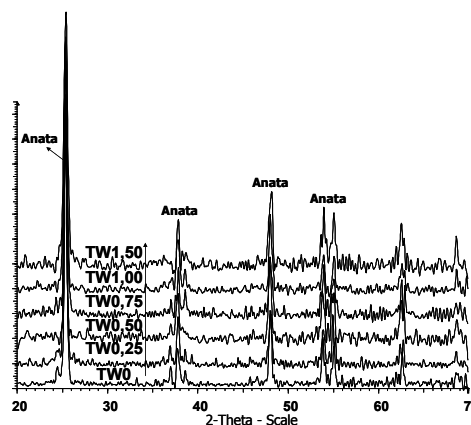


Hình 2: Giảm đồ XRD của các mẫu W- TiO_2 ở các nhiệt độ nung: 500, 600, 700, 750 và 800°C (thứ tự từ dưới lên)

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ % mol W/Ti

Để khảo sát ảnh hưởng của ion W(VI) đến cấu trúc và hoạt tính QXT trên bột nano W- TiO_2 , lượng muối amoni wonframmat cho vào huyền phù $\text{Ti}(\text{OH})_4$ thay đổi sao cho đạt tỷ lệ mol W/Ti là: 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 và 1,50 %. Các mẫu được kí hiệu tương ứng từ TW0 đến TW1,5. Hỗn hợp bột khô muối vonfram và $\text{Ti}(\text{OH})_4$ được nung ở 700°C trong 2 giờ. Giảm đồ XRD của các mẫu theo tỷ lệ % mol W/Ti khác nhau được đưa ra ở hình 3. Giá trị kích thước hạt trung bình, thông số mạng và dạng pha của các mẫu này được trình bày trong bảng 2.

Từ hình 3 cho thấy, trong khoảng tỷ lệ % mol W/Ti từ 0 đến 1,50 % sản phẩm tồn tại ở dạng đơn pha anata với đỉnh pic đặc trưng ứng với các góc 2θ xấp xỉ $25,3^\circ$. Ngoài pic đặc trưng cho pha anata không thấy xuất hiện pha WO_3 hoặc pha lạ nào khác trong mẫu. Điều này có thể do ion W(VI) đã tham gia vào cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 [8, 9]. Các tác giả [8, 9] cho rằng, do có sự tương đồng về bán kính giữa ion W(VI) và ion Ti(IV) nên ion W(VI) dễ dàng thay thế ion Ti(IV) trong mạng tinh thể TiO_2 để hình thành dung dịch rắn $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Sự thay thế này

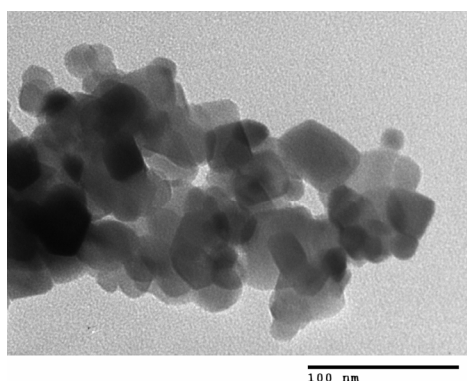


Hình 3: Giảm đồ XRD của các mẫu TiO_2 ở các tỷ lệ % mol W/Ti: 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 và 1,50 %

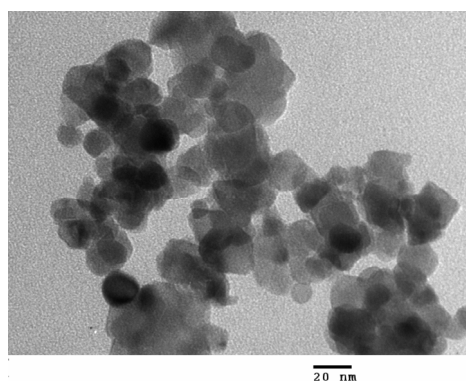
dẫn đến sai khác thông số mạng lưới giữa các mẫu W- TiO_2 so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Từ bảng 2 nhận thấy, trong khoảng tỷ lệ % mol W/Ti từ 0,25 đến 0,75% các mẫu W- TiO_2 có hằng số mạng a lớn hơn so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Nguyên nhân có thể trong khoảng tỷ lệ % mol này nồng độ W(VI) trong cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 còn thấp nên lực

đẩy giữa các ion W(VI) trong mạng tinh thể chiếm ưu thế và dẫn đến sự sai khác hằng số mạng a như vừa nêu [2]. Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ % mol W/Ti lớn hơn 0,75 %, dẫn đến ion W(VI) tham gia đáng kể vào cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 và lúc này yếu tố bán kính có tính quyết định. Do bán kính ion của W(VI) 41 pm, bé hơn so với bán kính ion Ti(IV) 51 pm nên các mẫu W- TiO_2 có hằng số mạng a bé hơn so với mẫu TiO_2 không pha tạp [2]. Như vậy, từ sự sai khác hằng số mạng tinh thể giữa các mẫu W- TiO_2 so với TiO_2 không pha tạp có thể cho rằng ion W(VI) đã tham gia vào cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 . Bảng 2 còn cho thấy, khi tăng dần tỷ lệ % mol W/Ti, kích thước hạt trung bình giảm dần. Điều này chứng tỏ ion W(VI) đã ức chế sự phát triển các hạt tinh thể TiO_2 . Tác dụng ức chế sự phát triển các hạt tinh thể TiO_2 của ion W(VI) cũng được công bố ở các công trình nghiên cứu [8, 9].

Ảnh TEM của mẫu TiO_2 không pha tạp và mẫu W- TiO_2 (ở tỷ lệ % mol W/Ti 0,50 %, nung ở 700 °C)



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu TiO_2 không pha tạp (nung ở 700 °C trong 2 giờ)



Hình 5: Ảnh TEM của mẫu W- TiO_2 (ở tỷ lệ % mol W/Ti 0,50 % và nung ở 700 °C trong 2 giờ)

Phổ UV-Vis pha rắn của các mẫu bột TiO_2 ở các tỷ lệ % mol W/Ti: 0 (TW0); 0,50 (TW0,5) và 1,50 % (TW1,50) được đưa ra ở hình 6. Từ hình 6 cho thấy, hai mẫu W- TiO_2 đều có bờ hấp thụ quang chuyển dịch về vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu TiO_2 . Khi tăng tỷ lệ % mol W/Ti đến 1,50 % độ hấp thụ quang có xu hướng giảm. Giá trị năng lượng vùng cấm của ba mẫu: TW0; TW0,50 và TW1,50 qua sự tính toán từ hình 6 có giá trị tương ứng là: 3,30, 3,03 và 3,10 eV. Như vậy, sự tham gia của ion W(VI) vào trong mạng tinh thể TiO_2 có thể giúp chuyển dịch độ hấp thụ quang về vùng ánh sáng

được đưa ra tương ứng ở hình 4 và 5. Từ các ảnh TEM cho thấy, mẫu W- TiO_2 có kích thước hạt bé và phân bố tương đối đồng đều hơn so với mẫu TiO_2 không được pha tạp.

Bảng 2: Kích thước hạt trung bình (D), thông số mạng và dạng pha của các mẫu TiO_2 ở các tỷ lệ % mol W/Ti khác nhau

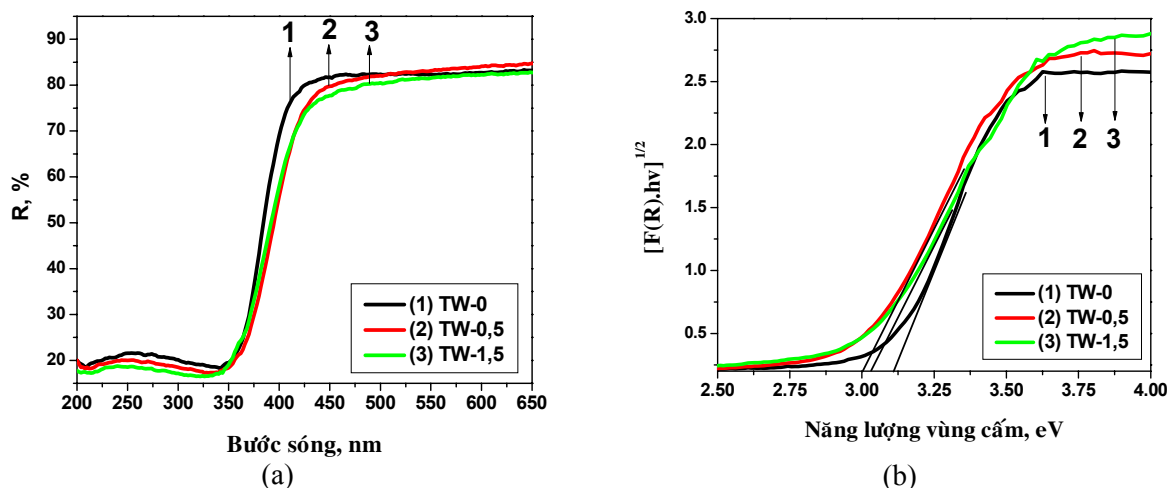
Kí hiệu mẫu	Tỷ lệ % mol W/Ti	D, nm	Thông số mạng		Dạng pha
			a = b, Å	c, Å	
TW0	0	23,5	3,781	9,504	Anata
TW0,25	0,25	22,1	3,781	9,493	Anata
TW0,50	0,50	21,2	3,782	9,498	Anata
TW0,75	0,75	20,7	3,788	9,509	Anata
TW1,00	1,00	19,8	3,775	9,493	Anata
TW1,50	1,50	16,1	3,774	9,502	Anata

nhìn thấy và thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2 .

Giá trị hiệu suất phân hủy quang các mẫu TiO_2 theo tỷ lệ % mol W/Ti khác nhau được trình bày trong bảng 3. Kết quả cho thấy, khi tăng dần tỷ lệ % mol W/Ti, hiệu suất phân hủy quang tăng dần và đạt giá trị cực đại ở mẫu có tỷ lệ % mol W/Ti 0,50 %. Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ này lớn hơn 0,50 %, hiệu suất phân hủy quang giảm. Theo H. Tian [10], ion W(VI) trong mạng tinh thể TiO_2 dễ dàng bị khử xuống W(V), các electron bị kích thích quang trong vùng dẫn của TiO_2 có thể được nhận bởi W(VI) theo phương trình (1).

Bảng 3: Hiệu suất phân hủy quang của các mẫu TiO_2 ở những tỷ lệ % mol W/Ti khác nhau

Kí hiệu mẫu	TW0	TW0,25	TW0,50	TW0,75	TW1,00	TW1,50
Tỷ lệ % mol W/Ti	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50
Hiệu suất phân hủy, %	38,17	74,72	98,52	87,89	72,49	61,27



Hình 6: Phổ UV-Vis của các mẫu TiO_2 ở tỷ lệ % mol W/Ti: 0; 0,50 và 1,50 (a) và phổ UV-Vis của các mẫu TiO_2 sau khi chuyển tương ứng từ bước sóng ánh sáng sang năng lượng vùng cấm theo hàm Kubelka-Munk (b)



Trong trường hợp này, pha tạp ion W(VI) giúp bẫy các điện tử quang sinh nhằm giảm sự tái kết hợp giữa các điện tử và lỗ trống nên tăng cường hoạt tính QXT. Tuy nhiên, nếu pha tạp ion W(VI) ở nồng độ quá cao, nó sẽ hoạt động như các tâm tái hợp electron và lỗ trống và làm giảm hiệu suất phân hủy QXT theo phương trình (2) và (3):



Nhìn chung, các mẫu W- TiO_2 đều có hiệu suất phân hủy xanh metylen cao hơn so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Mẫu W- TiO_2 ở tỷ lệ % mol W/Ti 0,5% có hiệu suất phân hủy quang cao nhất và cao hơn khoảng 2,58 lần so với mẫu TiO_2 không pha tạp sau chỉ 45 phút chiếu sáng.

4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu nano W- TiO_2 bằng phương pháp ướt đơn giản từ chất đầu là titanyl sunfat và amoni wonframmat. Vật liệu W- TiO_2 điều chế được ở dạng đơn pha anata, kích thước hạt trung bình khoảng 16 đến 22 nm. Mẫu W- TiO_2 ở tỷ lệ % mol W/Ti 0,50 % và được nung ở 700 °C trong 2 giờ có hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Dung dịch xanh metylen gần như bị phân hủy hoàn toàn chỉ sau 45 phút chiếu sáng bởi đèn Compact. Mẫu W- TiO_2 ở tỷ lệ % mol W/Ti 0,50% có hiệu suất phân hủy quang cao hơn khoảng 2,58 lần so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu W- TiO_2 trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho

thấy, ion W(VI) thể hiện vai trò thu hẹp năng lượng vùng cấm, ức chế sự phát triển các hạt tinh thể và quá trình chuyển pha từ anata sang rutin của TiO_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, **32**, 33-177 (2004).
- J. A. Leo'n-Ramos, D. Kibanova, P. Santiago-Jacinto, Y. Mar-Santiago, M. Trejo-Valdez. *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of tungsten-doped hydrothermal TiO_2* , Journal of Sol-Gel Science and Technology, **57**, 43-50 (2011).
- S. S. Lee, H. J. Kim, K. T. Jung, H. S. Kim, Y. G. Shu. *Photocatalytic activity of metal ion (Fe or W) doped titania*, Korean J. Chem. Eng., **18**, 914-918 (2001).
- X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, W. K. Ge. *Photocatalytic activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under visible light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **141**, 209-217 (2001).
- L. Xu, C. Q. Tang, J. Qian, Z. B. Huang. *Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO_2* , Applied Surface Science **256**, 2668-2671 (2010).
- L. J. Alemany, M. A. Larrubia, M. C. Jiménez, F. Delgado, J. M. Biasco. *WO_3/TiO_2 catalysts: morphological and structural properties*, Reactions Kinetics and Catalysis Letters, **60**, 41-47 (1997).
- Saeurahman, M. A. Abdullah, F. K. Chong. *Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation*, Journal of Hazardous Materials, **176**, 451-458 (2010).
- H. Song, H. Jiang, X. Liu, G. Meng. *Efficient*

- degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **181**, 421-428 (2006).
9. L. Olivier, F. Denisa, W. Georg, S. Nils. *W-doped tiania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions*, Applied Catalysis B: Environmental, **91**, 39-46 (2009).
10. H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li. *Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO₂ synthesized by a hydrothermal method*, Materials Chemistry and Physics, **112**, 47-51 (2008).

Liên hệ: Nguyễn Văn Hưng

Khoa Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp
Số 783, Phạm Hữu Lầu, Phường 6, Thành phố Cao Lãnh, Tỉnh Đồng Tháp
Email: nguyenvanhung.chem@gmail.com.