

**ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO W-TiO₂/BENTONIT CÓ HOẠT TÍNH
QUANG XÚC TÁC CAO DƯỚI ÁNH SÁNG NHÌN THẤY BẰNG
PHƯƠNG PHÁP THỦY PHÂN**

Đến tòa soạn 30 - 05 - 2017

Nguyễn Văn Hưng

Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - KTNN, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngô Sỹ Lương

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

**PREPARATION OF NANOSIZED W-DOPED TiO₂/BENTONITE
MATERIALS HAVE HIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER
VISIBLE LIGHT BY HYDROTHERMAL HYDROLYSIS METHOD**

Nanosized W-doped TiO₂/bentonite materials were prepared by a hydrolysis method, and characterized by XRD, SEM, TEM, BET and UV-Vis-DRS. The results showed that the crystal structure of W-TiO₂ in bentonite was single anatase phase, the average particle size was about 4.0 to 5.0 nm calculated from XRD results, specific surface area was 223.2 m²/g calculated from BET results and the UV-Vis spectra indicated an increase in absorption of visible light when compared to undoped TiO₂. The photocatalytic activity of the nano-sized W-TiO₂/bentonite was higher than that of the pure TiO₂ and W-TiO₂ samples by degradation of Metylene blue in aqueous solution under visible light irradiation. Moreover, the study also showed that the doping W atoms supress the growth of the TiO₂ crystal and increased the specific surface area of bentonite when bentonite was pillared by W-TiO₂.

Keywords: doped TiO₂, photocatalyst, tungsten, photodegradation, Metylene blue, hydrolysis method.

1. MỞ ĐẦU

Trong các chất bán dẫn có hoạt tính quang xúc tác (QXT), TiO₂ đã được chứng minh là chất phù hợp nhất được ứng dụng trong xử lý ô nhiễm

môi trường. Tuy nhiên, vật liệu TiO₂ có năng lượng vùng cấm khá lớn (~ 3,2 eV) nên chỉ bị kích bởi nguồn ánh sáng tử ngoại gần và do đó hạn chế khả năng tận dụng nguồn ánh sáng

dồi dào từ mặt trời [1]. Mặt khác, mức độ tái kết hợp giữa các cặp electron và lỗ trống quang sinh trong TiO_2 lớn, dẫn đến hiệu quả hoạt động QXT của nó không cao [1]. Để khắc phục những hạn chế này, kỹ thuật biến tính bằng cách pha tạp vào cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 bởi các ion kim loại và phi kim khác nhau đã được nghiên cứu. Nhiều nghiên cứu cho thấy, việc biến tính TiO_2 bởi các ion kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là ion W^{6+} đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính QXT của TiO_2 . S. S. Lee điều chế vật liệu W- TiO_2 bằng cách thủy phân dung dịch hỗn hợp gồm TiCl_4 và WCl_4 và nhận thấy, vật liệu này có khả năng phân hủy khí acetandehit trong vùng ánh sáng UV cao hơn so với mẫu TiO_2 không được pha tạp [2]. Khả năng hoạt động QXT cao của vật liệu W- TiO_2 so với vật liệu TiO_2 không được pha tạp cũng được tìm thấy tương tự trong công trình nghiên cứu của X. Z. Li [1].

Vật liệu TiO_2 ở dạng hạt có kích thước nano thường cho hoạt tính QXT cao nhưng hạn chế là khó thu hồi nó trong công đoạn ứng dụng xử lý nước. Do đó, việc giữ cố định TiO_2 trên các pha nền khác nhau như: thủy tinh, thép, carbon, bentonit đã được nghiên cứu... Trong đó, vật liệu bentonit ưu tiên được chọn lựa do tính sẵn có, rẻ tiền, có cấu trúc lớp và có diện tích bề mặt riêng lớn. Mặt khác, nếu đưa TiO_2 vào các cấu trúc lớp sét thành công sẽ góp phần cải thiện hơn nữa diện tích bề mặt riêng của sét, từ đó tạo kiện thuận lợi cho quá trình tập

hợp và phân hủy các độc chất hữu cơ trên bề mặt các hạt TiO_2 .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thông báo một số kết quả về điều chế vật liệu nano W- TiO_2 trên nền bentonit bằng phương pháp thủy phân và đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm thu được dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy thông qua khả năng phân hủy xanh metylen (MB) trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

- Quặng bentonit Bình Thuận nguyên khai sau khi thu về được làm sạch bằng phương pháp lắng gạn trong nước. Sét bentonit sau khi làm sạch được làm nguyên liệu cho quy trình điều chế và đạt một số chỉ tiêu như sau: kích thước hạt sét khoảng 100 đến 200 μm ; diện tích bề mặt riêng khoảng 69,74 m^2/g ; độ trương nở trong nước khoảng 2 ml/1 gam sét khô; dung lượng trao đổi cation CEC 105 meq/100 gam sét khô; thành phần khoáng vật gồm: montmorillonite (MMT), illite, kaolinite, clorite, thạch anh, fenspat, canxit và gotite có khoảng hàm lượng (%) tương ứng: 27-40; 11-13; 14-16; 4-6; 5-7; 10-12; 2-4 và 1-3%.

- Các hóa chất khác gồm TiOSO_4 (Sigma), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (Merck) và NaOH (Merck) đều ở dạng tinh khiết và không cần chế hóa bổ sung.

2.2. Điều chế vật liệu W- TiO_2 /bentonit

Hòa tan hỗn hợp gồm 4,0 gam TiOSO_4 và lượng $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ thích hợp vào trong 110 ml nước cất. Cho tiếp 2,0 gam bentonit vào dung

dịch hỗn hợp trên và khuấy trộn huyền phù trong khoảng 15 giờ. Cho từ từ đến hết 40 ml dung dịch NaOH 1,0 M, tiếp tục khuấy trộn huyền phù trong 3 giờ, sau đó làm già hỗn hợp phản ứng trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc và rửa bột sản phẩm vài lần bằng nước cất và etanol đến khi không còn phát hiện ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2 2M). Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 24 giờ và nung trong 2 giờ ở nhiệt độ thích hợp (tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$), thu được vật liệu W-TiO₂/bentonit.

2.3. Đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm

Hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá bằng cách trộn 0,3 gam chất QXT vào 200 ml dung dịch MB có nồng độ 200 mg/l. Khuấy đều hỗn hợp huyền phù trong bóng tối khoảng 60 phút để đảm bảo đạt cân bằng hấp phụ - khử hấp phụ. Sau đó, huyền phù được chiếu xạ trong 2 giờ bằng đèn compact Golstar 40W (có 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435 nm, 545 nm và 610 nm). Hiệu suất phản ứng QXT của các mẫu được xác định bằng cách so sánh nồng độ của dung dịch MB trước và sau phản ứng (độ hấp thụ quang của dung dịch MB được đo trên máy quang phổ UV-VIS UV2450 - Shimadzu, Nhật Bản).

2.4. Phương pháp xác định

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu sản phẩm được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) với tia CuK_α có $\lambda = 0,154056$ nm, ở

25°C , góc quét 2θ thay đổi từ $0,5 \div 70^\circ$ với tốc độ quét $0,03^\circ/\text{s}$. Kích thước hạt trung bình được tính dựa vào pic đặc trưng của pha anata (101) trên giản đồ XRD theo phương trình Scherrer [3].

Ảnh SEM của các mẫu được chụp trên kính hiển vi điện tử quét siêu cao FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Ảnh TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 JEOL-Nhật Bản.

Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại 77 K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của các mẫu được ghi bởi máy JASCO-500 (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 vùng cấm [3].

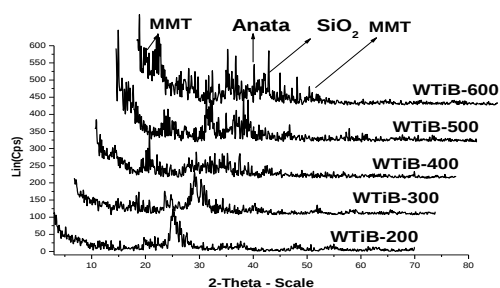
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của sản phẩm, mẫu W-TiO₂/bentonit (ở tỷ lệ mol W/Ti = 0,5%, lượng bentonit 2,0 gam) được tiến hành nung trong 2 giờ ở các nhiệt độ khác nhau: 200; 300; 400; 500 và 600°C . Giản đồ XRD của mẫu W-TiO₂/bentonit theo nhiệt độ nung thay đổi được đưa ra ở hình 1. Giá trị kích thước hạt trung bình, khoảng cách cơ bản của sét d_{001} và hiệu suất phân hủy

quang của các mẫu được trình bày trong bảng 1.

Kết quả giản đồ XRD (hình 1) cho thấy, thành phần pha của các mẫu W-TiO₂/bentonit tồn tại chủ yếu ở dạng pha anata với pic đặc trưng ở góc 2θ khoảng 25,3°. Ngoài ra, còn xuất hiện các pha có pic thấp gồm: MMT, SiO₂ và canxit là đặc trưng của bentonit. Pha MMT của bentonit ở các mẫu W-TiO₂/bentonit có pic ứng với góc 2θ khoảng 6° và có giá trị khoảng cách cơ bản của sét d₀₀₁ nằm trong khoảng 14,9 đến 18,8 Å. So sánh với mẫu bentonit không được chống bởi W-TiO₂ có giá trị d₀₀₁ = 13,38 Å, có thể nhận định các hạt W-TiO₂ đã được đưa vào trong các lớp của sét bentonit, dẫn đến làm tăng giá trị d₀₀₁. Kết quả này khá phù hợp với kết quả trong công trình nghiên cứu [4] khi nhận thấy giá trị d₀₀₁ ~ 15 Å nếu chống thành công TiO₂ vào các lớp sét. Ngoài ra, kết quả còn cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung từ 200 đến 600°C độ tinh thể hóa của W-TiO₂ tăng dần (pha anata có độ rộng vạch pic hẹp dần và độ sắc nhọn của pic tăng dần) và giá trị kích thước hạt trung bình (bảng 1) có xu hướng tăng nhẹ. Nhìn chung, trong khoảng nhiệt độ nung biến đổi khá rộng (200 - 600°C) nhưng kích thước hạt trung bình của các mẫu thay đổi không đáng kể (khoảng từ 4,0 đến 5,0 nm). Điều này có thể nhận định bentonit đã giúp ổn định cấu trúc và ức chế sự tăng trưởng các hạt tinh thể TiO₂ mà sẽ được thảo luận rõ hơn trong yếu tố khảo sát tiếp theo.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu W-TiO₂/bentonit theo nhiệt độ nung thay đổi từ 200 đến 600°C

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình (D), khoảng cách cơ bản của sét (d₀₀₁) và hiệu suất phân hủy quang (H) của mẫu W-TiO₂/bentonit ở các nhiệt độ nung khác nhau

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	D (nm)	d ₀₀₁ (Å)	H (%)
WTiB-200	200	-	18,8	89,27
WTiB-300	300	4,3	17,0	96,11
WTiB-400	400	4,5	16,9	91,47
WTiB-500	500	5,0	15,7	81,52
WTiB-600	600	5,3	14,9	72,17

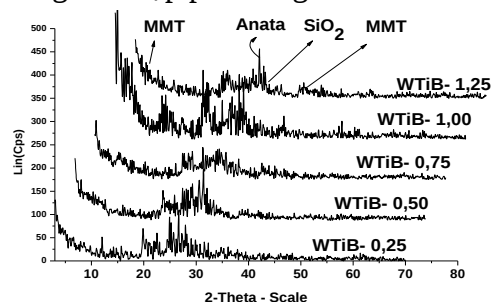
Bảng 1 còn cho thấy, khi nâng dần nhiệt độ nung hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ứng với mẫu được nung ở 300°C trong 2 giờ. Nguyên nhân có thể ở nhiệt độ nung này vật liệu đã tương đối ổn định cấu trúc và có kích thước hạt bé. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lớn hơn 300°C, hiệu suất phân hủy quang có xu hướng giảm (do kích thước hạt tăng). Như vậy, từ những khảo sát bên trên cho thấy nhiệt độ nung mẫu W-TiO₂/bentonit thích hợp là ở 300°C trong 2 giờ.

3.2. Ảnh hưởng tỷ lệ mol W/Ti

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol W/Ti đến cấu trúc và hoạt tính QXT

của vật liệu W-TiO₂/bentonit, lượng TiOSO₄ và bentonit cho vào hỗn hợp phản ứng được giữ cố định tương ứng là 4,0 gam và 2,0 gam. Lượng muối W(VI) cho vào được thay đổi sao cho đạt ở các tỷ lệ mol W/Ti khác nhau: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 và 1,25%. Tất cả các mẫu W-TiO₂/bentonit đều được nung ở 300°C trong 2 giờ. Đồng thời, mẫu TiO₂ (không có sự bổ sung muối W(VI) và bentonit) và mẫu W-TiO₂ (ở tỷ lệ mol W/Ti = 0,5%, không có bentonit) cũng được tiến hành điều chế tương tự nhằm làm rõ

hơn vai trò của W(VI) và bentonit trong hỗn hợp phản ứng.



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu W-TiO₂/bentonit theo tỷ lệ mol W/Ti khác nhau: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 và 1,25%

Bảng 2. Kích thước hạt trung bình (D), khoảng cách cơ bản của sét (d₀₀₁) và hiệu suất phân hủy quang (H) của các mẫu W-TiO₂/bentonit ở các tỷ lệ mol W/Ti khác nhau

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol W/Ti (%)	Lượng bentonit (gam)	D (nm)	d ₀₀₁ (Å)	H (%)
WTiB-0,25	0,25	2,0	6,9	15,2	85,15
WTiB-0,50	0,50	2,0	4,5	16,9	97,05
WTiB-0,75	0,75	2,0	4,3	14,9	86,22
WTiB-1,00	1,00	2,0	4,0	14,9	77,21
WTiB-1,25	1,25	2,0	3,3	15,0	73,11
TiO ₂	0	0	8,0	-	15,42
W-TiO ₂	0,50	0	6,1	-	48,92

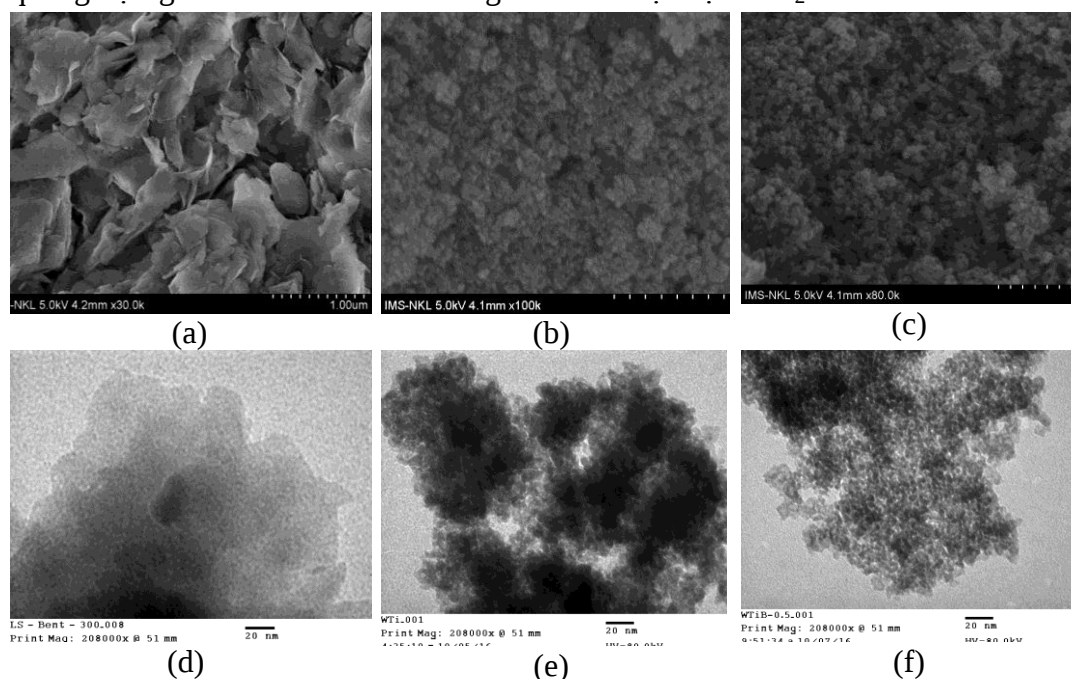
Giản đồ XRD ở hình 2 cho thấy, các mẫu tồn tại chủ yếu ở dạng pha anata với pic đặc trưng ở góc 2θ khoảng 25,3°, đồng thời cũng xuất hiện các pha có pic rất thấp MMT, SiO₂ và canxit của bentonit. Pha MMT có pic ở góc 2θ khoảng 6° và có giá trị d₀₀₁ khoảng 14,9 đến 16,9 Å nên các hạt W-TiO₂ đã đi vào bên trong các lớp của sét như đã được thảo luận ở trên. Kết quả ở bảng 2 cho thấy, khi tăng dần tỷ lệ mol W/Ti từ 0,25 đến 1,25% kích thước hạt trung bình của W-TiO₂ có xu hướng giảm, chứng tỏ ion W⁶⁺ đã thể hiện vai trò ức chế sự tăng

trưởng các hạt tinh thể TiO₂. Điều này cũng phù hợp khi chúng tôi tiến hành điều chế hai loại vật liệu TiO₂ và W-TiO₂ mà không có sự bổ sung lượng bentonit. Kết quả cho thấy, mẫu TiO₂ có kích thước hạt trung bình 8,0 nm lớn hơn so với mẫu W-TiO₂ có kích thước hạt là 6,1 nm. Quy luật giảm kích thước hạt của TiO₂ theo việc tăng hàm lượng ion W⁶⁺ cũng được tìm thấy tương tự ở hai công trình đã công bố [5, 6]. Các tác giả ở hai công trình này cho rằng, do bán kính của ion Wⁿ⁺ (0,62 - 0,70 Å) có phần bé hơn so với bán kính của Ti⁴⁺ (0,68 Å)

nên W^{n+} dễ dàng thay thế Ti^{4+} trong mạng tinh thể TiO_2 , dẫn đến làm giảm kích thước hạt. Bảng 2 cho thấy, vật liệu W- TiO_2 (không có mặt bentonit) có kích thước hạt trung bình khoảng 6,1 nm nhưng với sự bổ sung 2,0 gam sét bentonit để điều chế vật liệu W- TiO_2 /bentonit, kích thước hạt W- TiO_2 giảm xuống khoảng 4,5 nm. Kết quả này cho thấy, vai trò ức chế sự tăng trưởng các hạt tinh thể W- TiO_2 của sét bentonit như đã được thảo luận ở mục 3.1.

Kết quả ở bảng 2 còn cho thấy, khi tăng dần tỷ lệ mol W/Ti từ 0,25 đến 0,50% hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu có tỷ lệ mol W/Ti = 0,50% (H ~ 97,05%). Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ này lớn hơn 0,50%, mặc dù kích thước hạt giảm nhưng hiệu suất phân hủy quang lại giảm. Tian H. cho rằng

[6], nếu pha tạp ion W^{6+} ở nồng độ thích hợp thì nó sẽ giúp bẫy các điện tử quang sinh hiệu quả, giảm thiểu sự tái kết hợp giữa các điện tử và lỗ trống quang sinh, dẫn đến làm tăng hiệu suất phân hủy quang. Ngược lại, nếu pha tạp ion W^{6+} ở nồng độ quá cao, nó sẽ hoạt động như các tâm tái kết hợp các electron và lỗ trống quang sinh và do đó làm giảm hiệu suất phân hủy quang. Từ bảng 2 nhận thấy, hiệu suất phân hủy quang của các mẫu tăng theo trật tự: $TiO_2 < W-TiO_2 < W-TiO_2$ /bentonit. Điều này chứng tỏ, W(VI) đã thể hiện vai trò làm tăng hoạt tính QXT cho vật liệu TiO_2 , trong khi đó bentonit làm tăng hiệu suất phân hủy quang cho vật liệu W- TiO_2 . Như vậy, cả W(VI) và bentonit đều góp phần cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy quang cho vật liệu TiO_2 .

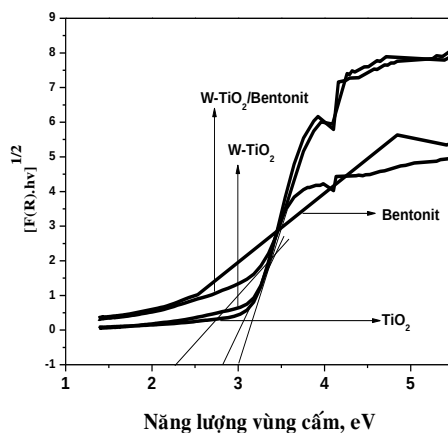


Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu (phía trên): (a) bentonit; (b) W- TiO_2 và (c) W- TiO_2 /bentonit và ảnh TEM (phía dưới) của các mẫu: (d) bentonit; (e) W- TiO_2 và (f) W- TiO_2 /bentonit

Ảnh SEM và ảnh TEM của vật liệu bentonit ở hình 3(a) và hình 3(d) tương ứng cho thấy, sét bentonit có dạng cấu trúc lớp. Ảnh SEM ở hình 3 (b) và ảnh TEM ở hình 3(e) của mẫu W-TiO₂ cho thấy, vật liệu W-TiO₂ có các hạt tinh thể bé (khoảng 5 đến 6 nm) và phân bố khá đồng đều. Đồng thời, khi so sánh các ảnh SEM và ảnh TEM giữa ba mẫu tương ứng: bentonit, W-TiO₂, và W-TiO₂/bentonit có thể thấy các hạt W-TiO₂ đã được đưa thành công vào các lớp sét. Các hạt W-TiO₂ trong các lớp sét phân bố đồng đều và có kích thước hạt khoảng 4,0 đến 5,0 nm bé hơn so với các hạt W-TiO₂ không được đưa lên nền sét bentonit. Kết quả xác định kích thước hạt theo SEM và TEM cho thấy khá phù hợp với kết quả tính dựa trên giản đồ XRD trong bảng 2 ở trên cũng như theo giá trị diện tích bề mặt riêng BET dưới đây.

Diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu: TiO₂, W-TiO₂, W-TiO₂/bentonit và bentonit có các giá trị tương ứng: 260,8 m²/g; 275,5 m²/g; 223,2 m²/g và 62,3 m²/g. Kết quả cho thấy, mẫu W-TiO₂ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với mẫu TiO₂ không được pha tạp (phù hợp với kết quả chụp XRD ở bảng 2). So sánh diện tích bề mặt riêng của hai mẫu: bentonit (62,3 m²/g) và W-TiO₂/bentonit (223,2 m²/g) nhận thấy, các hạt W-TiO₂ trong cấu trúc lớp sét đã giúp cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của sét. Kết

quả này một lần nữa khẳng định đã chống thành công bentonit bởi các hạt W-TiO₂.



Hình 4. Phổ UV-Vis của các mẫu: TiO₂, W-TiO₂, W-TiO₂/bentonit và bentonit

Phổ UV-Vis của các mẫu: TiO₂, W-TiO₂, W-TiO₂/bentonit và bentonit ở hình 4 cho thấy, mẫu W-TiO₂ và mẫu W-TiO₂/bentonit có độ hấp thụ quang chuyển dịch mạnh về vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu TiO₂ không được pha tạp. Qua sự tính toán các giá trị năng lượng vùng cấm E_{bg} từ hình 4 nhận thấy, mẫu TiO₂ có E_{bg} khoảng 3,0 eV, mẫu W-TiO₂ có E_{bg} khoảng 2,84 eV và mẫu W-TiO₂/bentonit có E_{bg} nằm trong khoảng 2,30 đến 2,84 eV. Như vậy, việc pha tạp W vào cấu trúc mạng tinh thể TiO₂ cũng như việc đưa vật liệu W-TiO₂ lên nền bentonit có thể giúp thu hẹp giá trị E_{bg} của vật liệu TiO₂. Kết quả này góp phần lý giải vì sao hiệu suất phân hủy quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của các mẫu tăng theo trật tự: TiO₂ << W-TiO₂ < W-TiO₂/bentonit như đã thảo luận ở trên.

4. KẾT LUẬN

Đã đánh giá được ảnh hưởng của nhiệt độ nung và tỷ lệ mol W/Ti(IV) cho quy trình điều chế vật liệu W-TiO₂/bentonit bằng phương pháp thủy phân. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu N-TiO₂/bentonit điều chế ở tỷ lệ mol W/Ti = 0,5%, lượng bentonit 2,0 gam và nung ở 300°C trong 2h chủ yếu tồn tại ở dạng đơn pha anatase, có kích thước hạt khoảng 4,5 nm, có diện tích bề mặt riêng khoảng 223,2 m²/g, có E_{bg} khoảng 2,30 đến 2,84 eV và cho hiệu suất phân hủy quang cao nhất. Dung dịch MB ở nồng độ cao (200 mg/l) gần như bị phân hủy hoàn toàn trên vật liệu điều chế được chỉ sau 2 giờ chiếu xạ. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy cả ion W(VI) và bentonit đều thể hiện vai trò ức chế sự tăng trưởng các hạt tinh thể TiO₂. Khi chống thành công sét bentonit bởi các hạt W-TiO₂ thì có thể làm tăng đáng kể diện tích bề mặt của sét. Kết quả đã tạo ra được loại vật liệu W-TiO₂/bentonit có nhiều tiềm năng trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại nói riêng và xử lý môi trường bị ô nhiễm nói chung.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2015.20.01 của Bộ Giáo dục và Đào tạo. Nhóm nghiên cứu gửi lời cảm ơn đến Bộ GD và ĐT đã hỗ trợ kinh phí để đề tài có thể được triển khai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Li X. Z., Li F. B., Yang C. L., Ge W. K. (2001) *Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141 (2-3), 209-217.
2. Lee S. S., Kim H. J., Jung K. T., Kim H. S., Shu Y. G. (2001) *Photocatalytic activity of metal ion (Fe or W) doped titania*, Korean J. Chem. Eng., 18 (6), 914-918.
3. Xu L., Tang C. Q., Qian J., Huang Z. B. (2010) *Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO₂*, Applied Surface Science, 256 (9), 2668-2671.
4. Yang J. H., Piao H., Vinu A., Elzatahry A. A., Paek S. M., Choy J. H., (2014) *TiO₂-pillared clays with well-ordered porous structure and excellent photocatalytic activity*, RSC Advance, 5 (11), 8210-8215.
5. Song H., Jiang H., Liu X., Meng G., (2006) *Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation*, J. of Photochem. and Photobio. A: Chem., 181 (2-3), 421-428.
6. Tian H., Ma J., Li K., Li J., (2008) *Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO₂ synthesized by a hydrothermal method*, Materials Chemistry and Physics, 112 (1), 47-51.