

CẤU TRÚC, VI CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO₂ PHA TẠP Fe CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SIÊU ÂM – THỦY NHIỆT

Huỳnh Duy Nhân⁽¹⁾, Trương Văn Chương⁽²⁾, Lê Quang Tiến Dũng⁽²⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

TÓM TẮT

TiO₂ nano được tổng hợp bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt, mẫu được pha tạp x% wt Fe₂O₃, với x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3. Các mẫu được nung ở 700 °C trong 15 phút. Cấu trúc và vi cấu trúc được nghiên cứu bằng kỹ thuật XRD, FESEM cho thấy các mẫu TiO₂ pha tạp Fe đều thuần anatase, kích thước hạt nhỏ nhất là 17nm và có cấu trúc các hạt xen lẫn với các ống. Hoạt tính quang xúc tác được đo bằng phổ UV-Vis và mật độ quang qua khả năng phân hủy xanh methylene. Các mẫu được chiếu bằng ánh sáng mặt trời và mẫu có thành phần 0,25% wt Fe₂O₃ có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất.

Từ khóa: TiO₂ nano, pha tạp Fe, siêu âm – thủy nhiệt, cấu trúc, vi cấu trúc, quang xúc tác.

*

1. GIỚI THIỆU

Ô nhiễm môi trường nói chung, ô nhiễm môi trường nước nói riêng đang là một vấn đề toàn cầu. Nguồn gốc ô nhiễm môi trường nước chủ yếu là do các nguồn nước thải không được xử lý, thải trực tiếp ra môi trường bao gồm từ các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, nuôi trồng thủy hải sản, sinh hoạt, vui chơi giải trí... Trong đó, nước thải từ các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, nuôi trồng thủy hải sản có ảnh hưởng nhiều nhất đến môi trường do tính đa dạng và phức tạp của nó. Trong nước thải công nghiệp, thành phần khó xử lý nhất là chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Với bản chất khó phân hủy bởi vi sinh, tồn tại bền vững trong môi trường, chất hữu cơ khó phân hủy sinh học sẽ là

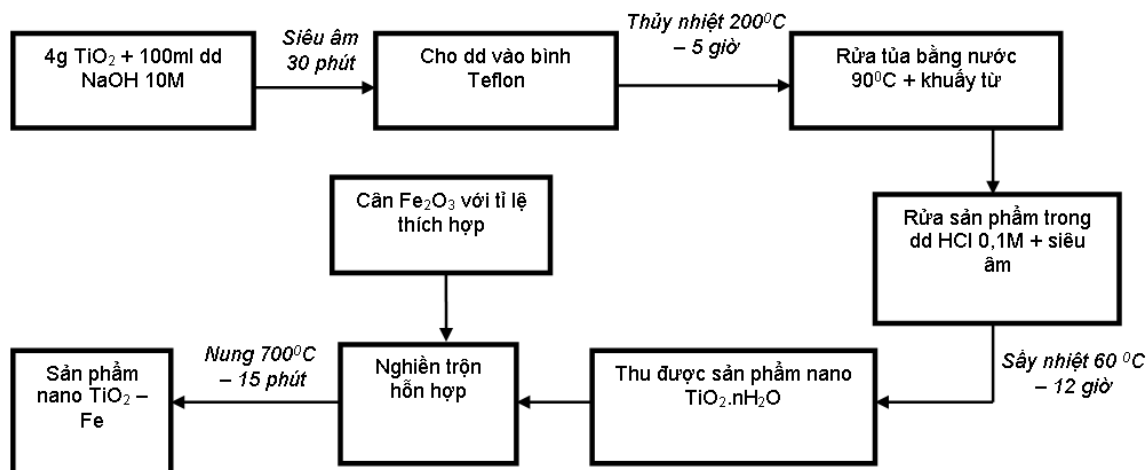
mối nguy hại lâu dài tới sức khỏe con người và môi trường.

Để giải quyết được những vấn đề trên, phản ứng quang xúc tác đang thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng. Trong đó TiO₂ pha tạp với các kim loại chuyển tiếp như Fe, V và Cu làm tăng khả năng quang xúc tác. Điều này được giải thích bởi khả năng của các vật liệu biến thể Titania đã làm giảm giá trị khoảng cách năng lượng vùng cấm và tăng tỉ lệ sinh cặp điện tử - lỗ trống dưới kích thích của bức xạ ánh sáng mặt trời so với trong trường hợp của TiO₂ tinh khiết[2]. Trong số những vật liệu nano đó thì TiO₂ pha tạp Fe kích thước nano đã và đang thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu do những ứng dụng tuyệt vời của nó trong các lĩnh vực như chuyển

đổi năng lượng mặt trời, xử lí nước thải, làm sạch môi trường.

Có rất nhiều phương pháp để chế tạo TiO_2 nano pha tạp Fe như sol-gel [1,16], vi sóng [6], thủy nhiệt [7]. Tuy nhiên phương pháp kết hợp siêu âm - thủy nhiệt là một trong những phương pháp hiện nay được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm vì nó có thể chế tạo TiO_2 pha tạp Fe có cấu trúc ống nano với đường kính nhỏ, diện tích bề mặt cao, hoạt tính quang xúc tác mạnh. Ưu điểm nổi bật của phương pháp này có thể xuất phát từ những hóa chất

2.2. Phương pháp chế tạo



Hình 1: Quy trình chế tạo bột nano TiO_2 pha tạp Fe bằng phương pháp siêu âm - thủy nhiệt

Cân 4 gam bột TiO_2 thương mại chủ yếu dạng anatase cho vào cốc thủy tinh chứa 100ml dung dịch NaOH 10M. Dung dịch này được tiếp tục phân tán bằng siêu âm (35 kHz, 60 W) trong thời gian 30 phút. Dung dịch sau khi siêu âm được đưa vào bình Teflon để thủy nhiệt ở 200°C trong 5 giờ.

Sản phẩm thu được sau quá trình thủy nhiệt được lọc và rửa trong nước đun nóng ở 90°C kết hợp khuấy từ. Sau đó tiếp tục rửa trong dung dịch HCl 0,1M kết hợp với

TiO_2 thương mại rẽ tiền, mang nhiều lợi ích về kinh tế.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

Nguồn vật liệu TiO_2 xuất phát ban đầu là vật liệu thương mại KA - 100 (made in Korea) dạng anatase. Bột Fe_2O_3 (99,8%) dùng để pha tạp. NaOH (99%) được dùng làm dung môi trong quá trình thủy nhiệt. HCl (98%) dùng để lọc rửa sản phẩm sau khi thủy nhiệt. Nước chưng cất và giấy quỳ kiểm tra độ PH.

siêu âm nhiều lần. Sản phẩm được sấy nhiệt ở 60°C trong 12 giờ thu được sản phẩm là nano $\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$.

Cân Fe_2O_3 theo các tỉ lệ 0.0%, 0.1%, 0.15%, 0.2%, 0.25%, 0.3% về khối lượng, trộn nghiền với $\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$; ký hiệu các mẫu lần lượt là M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 và M_5 . Sau đó nung các mẫu ở nhiệt độ 700°C trong 15 phút với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết quả ta thu được bột nano TiO_2 pha tạp Fe (hình 1).

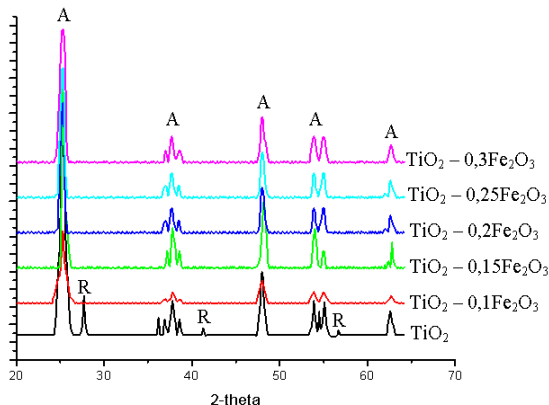
2.3. Phương pháp đo

Cấu trúc và thành phần pha của bột nano TiO₂ pha tạp Fe được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD –Siemen D-5005) với tia bức xạ là Cu-Kα (λ = 1,54056 Å) và bước quét là 0,03^o. Để xác định vi cấu trúc, hình dạng và kích thước hạt, đo bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM – Hitachi S 4800).

Khả năng phân hủy chất màu xanh Methylene của bột nano TiO₂ pha tạp Fe được kiểm chứng qua phổ UV-Vis (T80+ UV-VIS Spectrometer) và đo mật độ quang trên máy Spectronic 21D.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc và sự hình thành pha của TiO₂ pha tạp Fe



Hình 2: Đồ thị nhiễu xạ tia X của bột nano TiO₂ pha tạp Fe

Hình 2 là đồ thị nhiễu xạ tia X của TiO₂ và TiO₂ pha tạp Fe với nồng độ pha tạp lần lượt 0,1%; 0,15%; 0,2%; 0,25% và 0,3% về khối lượng của Fe₂O₃.

Từ đồ thị trên, chúng ta thấy mẫu TiO₂ không pha tạp có tồn tại pha rutil nhưng các mẫu TiO₂ pha tạp Fe không thấy sự có mặt của pha rutil. Điều này có thể nói là do ảnh hưởng của tạp Fe dẫn đến sự ngăn cản

quá trình chuyển pha từ anatase sang rutil. Ngoài ra các đỉnh tại vị trí 2θ = 25,28^o; 37,78^o; 48,05^o; 53,84^o và 55,01^o là cấu trúc tinh thể dạng anatase. Mặt khác sự không có mặt các pha tinh thể của FeTiO₃ hoặc Fe trong các mẫu pha tạp. Điều này có thể là do Fe đã thay thế vị trí Ti trong mạng tinh thể.

Sử dụng phương trình Sherrer để tính cỡ hạt tinh thể: $D = \frac{K\lambda}{\beta_1 \cos \theta}$

Trong đó: K = 0.9; λ - bước sóng của tia X: (λ = 0.154056nm; β₁ - radian của độ rộng bán phổ; θ - góc phản xạ; D - kích thước hạt tinh thể.

Tính cho vạch anatase (101). Từ phương trình trên chúng tôi tính được cỡ hạt tinh thể của các mẫu nung ở 700 °C trong 15 phút. Kết quả này khá phù hợp với ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét.

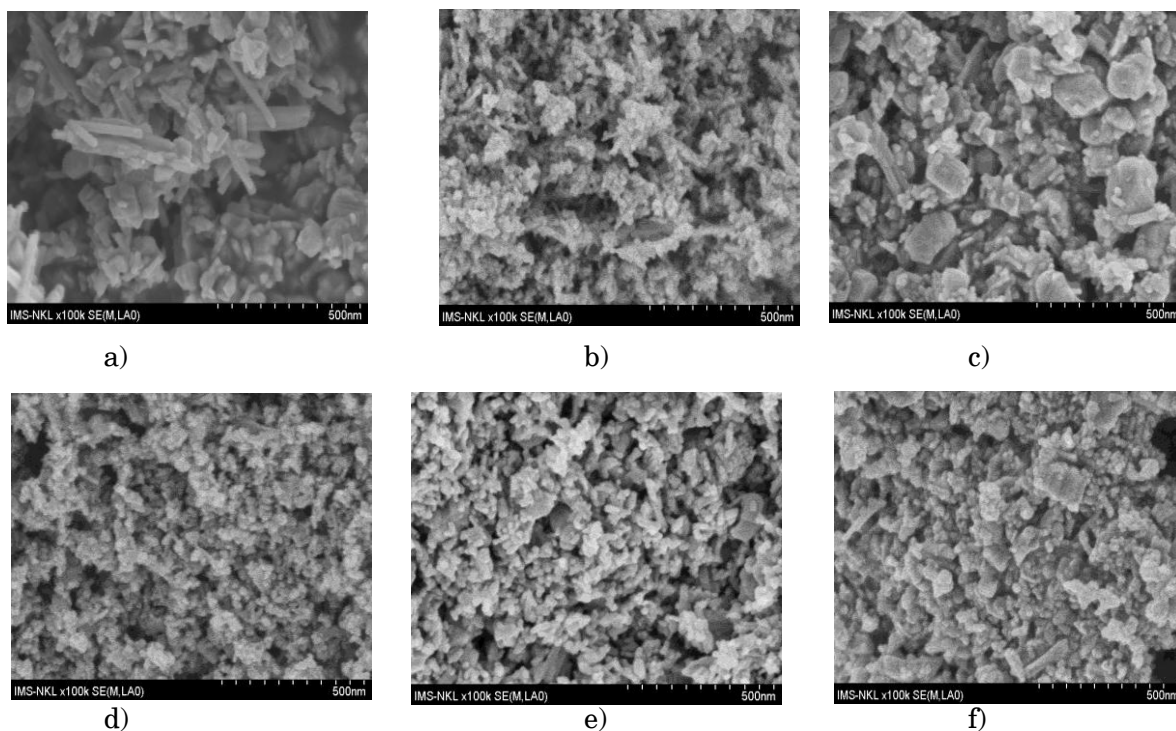
Bảng 1: Cỡ hạt tinh thể tính theo cường độ nhiễu xạ tia X

Mẫu	Độ rộng bán phổ vạch (101) (rad)	Cỡ hạt (nm)
M ₀	0,0061	23,3
M ₁	0,0095	14,8
M ₂	0,0044	32,5
M ₃	0,0110	12,5
M ₄	0,0052	27,1
M ₅	0,0047	30,1

Kết quả trong *bảng 1* cho thấy vật liệu TiO₂ pha với 0,2% wt Fe₂O₃ có cỡ hạt tinh thể là nhỏ nhất, trung bình khoảng 12,5 nm.

3.2 Vi cấu trúc, hình dạng và kích thước hạt

Ảnh FESEM các bột nano TiO₂ pha tạp Fe được nung nhiệt ở 700^oC trong 15 phút (hình 3).



Hình 3: a) Ảnh FESEM của TiO_2 không pha tạp; b) Ảnh FESEM của TiO_2 pha tạp 0.1 %wt Fe_2O_3 ; c) Ảnh FESEM của TiO_2 pha tạp 0.15 %wt Fe_2O_3 ; d) Ảnh FESEM của TiO_2 pha tạp 0.2 %wt Fe_2O_3 ; e) Ảnh FESEM của TiO_2 pha tạp 0.25 %wt Fe_2O_3 ; f) Ảnh FESEM của TiO_2 pha tạp 0.3 %wt Fe_2O_3

Quan sát ảnh FESEM từ hình 4.a, 4.b, 4.c, 4.d, 4.e và 4.f của các mẫu TiO_2 pha tạp Fe_2O_3 ta thấy bên cạnh nano TiO_2 dạng ống còn có sự xuất hiện của nano TiO_2 dạng hạt.

Bảng 2: Kích thước hạt tính từ ảnh FESEM

Mẫu	Kí hiệu mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)
TiO_2	M_0	30
$TiO_2 + 0,1\% \text{ wt } Fe_2O_3$	M_1	17
$TiO_2 + 0,15\% \text{ wt } Fe_2O_3$	M_2	40
$TiO_2 + 0,2\% \text{ wt } Fe_2O_3$	M_3	20
$TiO_2 + 0,25\% \text{ wt } Fe_2O_3$	M_4	32
$TiO_2 + 0,3\% \text{ wt } Fe_2O_3$	M_5	40

3.3 Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 pha tạp Fe

Để thử khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 pha tạp Fe vừa chế tạo được. Chúng tôi lần lượt lấy các mẫu M_0, M_1, M_2, M_3, M_4 và M_5 cân mỗi mẫu 0,05g sau đó cho vào dung dịch xanh methylene nồng độ

25mg/l (khoảng $7,8.10^{-5} \text{ M}$), khuấy từ 15 phút trong bóng tối để đạt đến độ cân bằng hấp phụ đồng đều và đưa đi chiếu dưới ánh sáng mặt trời trong các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50, 60 phút. Sau đó lần lượt hút dung dịch bỏ vào lọ, đặt trong hộp tối và đo mật độ hấp thụ quang.

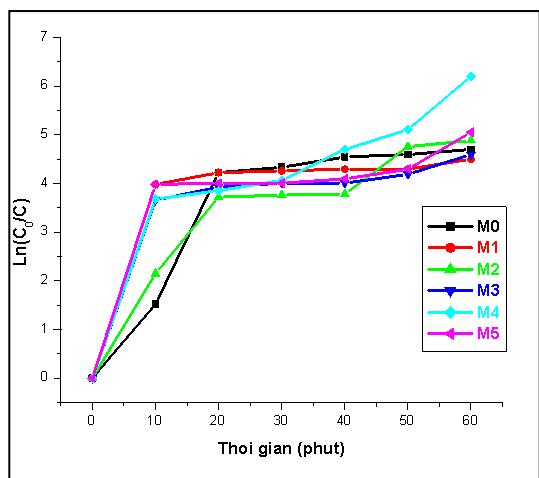
Dựa vào độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch, chúng ta xác định được nồng độ của chất tan, mức độ phân hủy của các hợp chất khi sử dụng quá trình quang xúc tác. Để tiện theo dõi hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm tổng hợp được, chúng tôi cho phân hủy các hợp chất hữu cơ có màu đậm như methylene.

Sau khi thực hiện quá trình chiếu mẫu dưới ánh sáng mặt trời với cường độ sáng khoảng 90kLux, chúng tôi đo mật độ hấp thụ quang và thu được số liệu nồng độ chất tan như bảng 3.

Bảng 3: Số liệu khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO₂ pha tạp Fe

mẫu	Nồng độ % wt Fe ₂ O ₃	Thời gian chiếu sáng (phút)					
		10	20	30	40	50	60
M0	0	0.433	0.029	0.026	0.021	0.02	0.018
M1	0,1	0.037	0.029	0.028	0.027	0.027	0.022
M2	0,15	0.231	0.048	0.046	0.045	0.017	0.015
M3	0,2	0.051	0.039	0.036	0.036	0.03	0.02
M4	0, 25	0.05	0.042	0.034	0.018	0.012	0.004
M5	0,3	0.037	0.036	0.036	0.033	0.027	0.025
Mẫu chuẩn	Xanh Methylene	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98

Từ bảng số liệu trên, chúng tôi vẽ được đồ thị như hình 5.

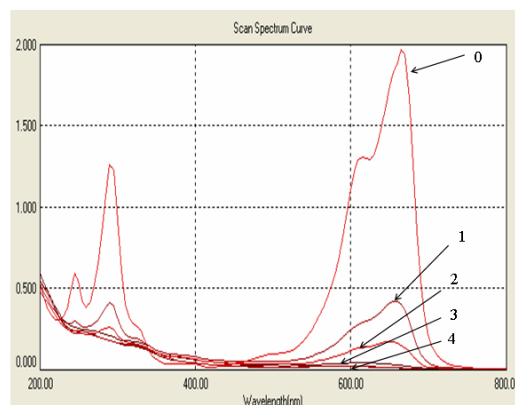
**Hình 5:** Đồ thị $\ln(C_0/C)$ theo thời gian chiếu của TiO₂ pha tạp Fe

Từ bảng 3 ta tính hiệu suất quang xúc tác của vật liệu TiO₂ pha tạp Fe khi cho phân hủy xanh Methylene. Dựa vào đồ thị hình 5, ta có thể nhận thấy mẫu M₄ có tính quang xúc tác mạnh nhất.

Chúng tôi tiếp tục khảo sát phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu M₄ theo thời gian chiếu ánh sáng Mặt Trời khác nhau (hình 6).

Hình 6 là phổ UV-Vis của xanh Methylene và mẫu TiO₂ pha 0.25% wt Fe₂O₃ (M₄) theo các thời gian chiếu sáng khác nhau. Chúng ta thấy rằng, khi tăng thời gian chiếu sáng, cường độ các đỉnh đều giảm

xuống, chứng tỏ vật liệu chế tạo được có khả năng phân hủy mạnh xanh Methylene. Sau thời gian chiếu sáng 40 phút, chất màu xanh Methylene gần như bị phân hủy hoàn toàn. Từ các kết quả nghiên cứu trên một lần nữa có thể khẳng định, các vật liệu TiO₂ pha tạp Fe có khả năng quang xúc tác mạnh trong vùng phổ ánh sáng mặt trời.

**Hình 6:** Phổ hấp thụ UV-Vis của TiO₂ pha tạp 0.25% wt Fe₂O₃ theo thời gian chiếu: chưa chiếu (0), sau 10 phút (1), sau 20 phút (2), sau 30 phút (3), sau 40 phút (4)

Như vậy, vật liệu nano TiO₂ pha tạp Fe có hoạt tính quang xúc tác mạnh hơn nano TiO₂ khi chiếu bằng ánh sáng mặt trời. Vì khi pha tạp Fe vào TiO₂ tạo ra tâm Fe(III) có thể tác động lên các hạt khác như electron hoặc lỗ trống và tạo ra bẫy

electron cạn dẫn tới việc nâng cao sự tái hợp của các hạt mang điện nhằm tạo ra các gốc ô xi hóa $O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} từ O_2 , H_2O khi được chiếu sáng và dễ dàng phân hủy nhanh xanh Methylene. Lượng khác nhau của tạp Fe(III) trong TiO_2 sẽ ảnh hưởng đến việc nâng cao tác dụng quang của chất quang xúc tác, phụ thuộc vào cách điều chế và thay đổi thành phần.

Cho đến nay, có khá nhiều mô hình lí thuyết đề xuất để giải thích cơ chế quang xúc tác của TiO_2 pha tạp Fe. Một số cho rằng, mức năng lượng của tạp Fe nằm sát đáy vùng dẫn và Fe đóng vai trò một tâm bẫy. Ngoài khả năng tăng độ hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến, các tâm này có khả năng giảm thời gian tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống. Một số kết quả nghiên cứu khác lại cho rằng, khi pha tạp Fe với một nồng độ xác định, ngoài khả năng tăng tính quang xúc tác nêu trên, chúng còn có thêm sự đóng góp của phản ứng quang Fenton. Một số kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, có khả năng tồn tại pha ilmenhite $FeTiO_3$ trong vật liệu TiO_2 . Điều này có khả năng dẫn đến việc hình thành các tiếp xúc dị thể giữa TiO_2 và $FeTiO_3$. Vật liệu TiO_2 nano pha tạp của Công ty Degussa (Đức) tổng hợp có tên P-25 (tỉ lệ 70% anatase và 30% rutile) đang bán trên thị trường được đông đảo các nhà

khoa học trên thế giới công nhận là có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng phổ ánh sáng mặt trời. Người ta cho rằng, chính sự tồn tại các tiếp xúc dị thể hình thành tại biên tiếp xúc của hai loại bán dẫn TiO_2 - Anatase (3.2eV) và TiO_2 - Rutile (3eV) đã làm tăng khả năng quang xúc tác của P-25.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt, chúng tôi đã chế tạo thành công nano TiO_2 pha tạp Fe. Phương pháp này vật liệu xuất phát là TiO_2 thương mại KA – 100 (made in Korea) có giá thành rẻ, dễ chế tạo và có tính lặp lại cao.

Bột nano TiO_2 pha tạp Fe nung ở nhiệt độ 700 °C trong 15 phút, cấu trúc có dạng thuần anatase và vi cấu trúc có dạng ống xen kẽ với hạt, kích thước hạt nhỏ nhất khoảng 17 nm đối với mẫu TiO_2 pha tạp 0.1 %wt Fe_2O_3 .

Hoạt tính quang xúc tác của nano TiO_2 pha tạp Fe được khảo sát khi cho phân hủy xanh Methylene bằng cách chiếu ánh sáng Mặt Trời, mẫu TiO_2 pha tạp 0.25% wt Fe_2O_3 , nung ở nhiệt độ 700 °C trong 15 phút có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất, xanh methylene bị phân hủy hoàn toàn khi chiếu ánh sáng mặt trời 40 phút. Đây là quy trình công nghệ chúng tôi cần lựa chọn để chế tạo TiO_2 pha tạp Fe.

*

STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Fe-DOPED TiO_2 MATERIALS FABRICATED BY ULTRASONIC - HYDROTHERMAL METHOD

Huynh Duy Nhan⁽¹⁾, Truong Van Chuong⁽²⁾, Le Quang Tien Dung⁽²⁾

(1) Thu Dau Mot University, (2) College of Sciences, Hue University

ABSTRACT

Nano TiO_2 were synthesized by ultrasonic - hydrothermal method, the sample is doped x % wt Fe_2O_3 , with $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$. The samples were heated at 700 °C for 15

minutes. The structure and microstructure was studied by XRD, FESEM techniques showed that the samples are pure anatase doped Fe, the smallest particle size is 17nm and structured particles mixed with the tubes. Photocatalytic activity was measured by UV-Vis spectrum and the optical density degradable blue Methylene. The samples were irradiated by sunlight and the sample with composition is 0.25% wt Fe_2O_3 has photocatalytic activity the strongest.

Keywords: nano TiO_2 , doped Fe, ultrasonic – hydrothermal, structure, microstructure, photocatalytic.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras (2005), *Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO_2* , Catalysis Today 101, pp.275–281.
- [2] Cam Loc Luu, Quoc Tuan Nguyen and Si Thoang Ho (2010), *Synthesis and characterization of Fe – doped TiO_2 photocatalyst by the sol – gel method*, Adv. Nat. Sci: nanotechnol. 1(2010) 015008(5pp).
- [3] Funda Sayilkan, Meltem Asilturk, Sadiye Sener, Sema Erdemoglu, Murat Erdemoglu and Hikmet Sayilkan (2007), *Hydrothermal Synthesis Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO_2 Based Catalysts for Rhodamine B Degradation*, Turk J Chem 31 , pp.211 – 221.
- [4] Hồ Sĩ Thoảng, Trần Mạnh Trí (2009), *Năng lượng cho thế kỉ 21- những thách thức và triển vọng*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [5] Ma Yutao, Lin Yuan, Xiao Xurui, Li Xueping, Zhou Xiaowe (2005), *Synthesis of TiO_2 nanotubes film and its light scattering property*, Chinese Science Bulletin Vol. 50, No. 18, pp.1985—1990.
- [6] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung, Dinh Quang Khieu (2008), *Synthesis of Nano Titanium Dioxide and Its Application in Photocatalysis*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 52, No 5, pp.1526-1529.
- [7] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung and Nguyen Van Nghia (2008), *Ultrasonic – hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO_2* , Proceeding of APCTP – ASIAN workshop on Advanced materials Science and Nanotechnology, September 15-20, 2008, Nha Trang, Vietnam, pp.574-577.
- [8] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng (2008), *Nghiên cứu phát triển phương pháp siêu âm – vi sóng chế tạo vật liệu sắt điện, áp điện trên cơ sở PZT có cấu trúc nano*, Đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên cấp nhà nước, mã số 409006.

- [9] Veda Ramaswamy, N.B. Jagtap, S. Vijayanand, D.S. Bhange, P.S. Awati (2008), *Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods*, Materials Research Bulletin 43, pp.1145–1152.
- [10] Sara Baldassari, Sridhar Komarneni, Emilia Mariani, Carla Villa (2005), *Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile*, Materials Research Bulletin 40, pp.2014–2020.
- [11] Xiaobo Chen, Amuel S.Mao (2007), *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*, Chem.Rev, 2891-2959.
- [12] YAN You-Juna, QIU Xiao-Qinga, WANG Hui, LI Li-Pinga và LI Guang-She (2008). *H₂O₂-Promoted Size Growth of Sulfated TiO₂ Nanocrystals*. Chinese J. Struct. Chem Vol. 27, No.5, 622- 628.
- [13] Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda, Won-Seon Seo, Hiromichi Ohta, Kunihiro Koumoto (2004), *TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution*. Ceramics International 30, pp.1365–1368.
- [14] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Zh. Zheng, T. Yan, F. Wu, S.P. Ringer and D. Song (2005), *Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder*. Adv. Funct. Mater. 2005, 15, p. 1310 -1318
- [15] Wenzhong Wang, Oommen K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes, Qinglei Wang and Elizabeth C. Dickey (2004), *A study on the growth and structure of titania nanotubes*. J. Mater. Res., Vol. 19, No. 2, Feb 2004, p.417-422.
- [16] Zhijie Lia, Bo Hou, Yao Xua, Dong Wua, Yuhan Suna, Wei Huc, Feng Deng (2005), *Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles*, Journal Of Solid State Chemistry 178, pp.1395–1405.